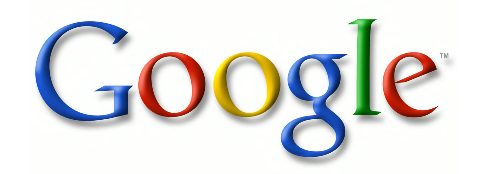
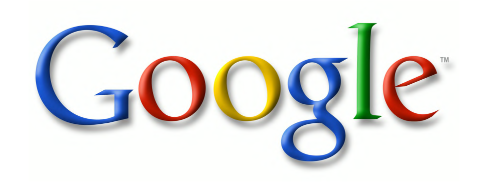


















ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1854.

[illegible] DE MALLET-BACHELIER,

[illegible]

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

3 41

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XLI.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER

RUE DU JARDINET, N° 12.

1854.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LA VÉGÉTATION

Entreprises dans le but d'examiner si les plantes fixent dans leur organisme l'azote qui est à l'état gazeux dans l'atmosphère;

PAR M. BOUSSINGAULT.

§ 1. La question de savoir si les végétaux fixent dans leur organisme l'azote qui se trouve à l'état gazeux dans l'air, n'est pas seulement intéressante au point de vue de la physiologie; sa solution doit jeter une vive lumière sur la théorie de la fertilité du sol. En effet, si le gaz azote n'est pas assimilable, si son rôle est borné à tempérer, en quelque sorte, l'action du gaz oxygène auquel il est mêlé, on conçoit, dans les engrais, l'utilité de matières organiques qui, par suite de leur décomposition spontanée, apportent aux plantes les éléments des principes azotés qu'elles élaborent. Si, au contraire, l'azote est fixé pendant l'acte de la végétation, s'il devient ainsi partie intégrante du végétal, on est tout naturellement conduit à cette conséquence, que la plus grande part des propriétés fertilisantes des fumiers réside dans les substances minérales, dans les phosphates, les carbonates terreux et alcalins qui

s'y rencontrent toujours en proportion notable; car l'élément azoté serait alors surabondamment fourni par l'air atmosphérique.

Il est vrai qu'à une époque déjà éloignée, alors que l'on créait les méthodes eudiométriques, l'on crut reconnaître une absorption manifeste d'azote pendant le développement d'une plante; mais, plus tard, Théodore de Saussure, en employant des moyens plus précis, ne réussit pas à constater cette absorption; tout au contraire, les recherches de cet éminent observateur tendraient à faire croire à une faible exhalation de gaz, et s'il est resté quelques doutes à cet égard, c'est que les procédés manométriques dont Saussure s'est servi ne donnent des résultats bien tranchés qu'autant qu'il survient un changement assez considérable, soit dans le volume, soit dans la composition de l'atmosphère où la plante a séjourné; ils suffisent amplement, par exemple, pour mettre en évidence le fait de la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des végétaux, parce que l'action des rayons solaires se révèle immédiatement par l'apparition du gaz oxygène; mais la méthode manométrique devient insuffisante, lorsqu'il s'agit de décider s'il y a eu quelques centimètres cubes de gaz absorbés ou exhalés par une plante confinée dans quelques litres d'air, quel que soit d'ailleurs le degré d'exactitude qu'on apporte dans l'exécution des analyses. Aussi, lorsque, il y a déjà bien des années, après avoir résumé les faits favorables ou contraires à l'idée que les végétaux prennent de l'azote à l'atmosphère, je trouvai que la question pouvait être considérée comme indécise, je dus suivre, dans l'espoir de la résoudre, une voie entièrement différente de celle dans laquelle on était entré. Je comparai la composition des semences à la composition des récoltes obtenues aux dépens seuls de l'eau et de l'air. La plante se développait dans un sol préalablement calciné pour détruire

jusqu'aux moindres traces de matières organiques, et qu'on arrosait avec de l'eau distillée. On constatait ensuite ce que le végétal avait acquis en carbone, en hydrogène, en oxygène et en azote pendant le cours de son développement. Voici, sous le rapport de l'azote, les résultats fournis par les expériences exécutées par cette méthode en 1837 et en 1838 :

PLANTES cultivées.	DURÉE de la culture.	POIDS de la graine.	POIDS de la récolte	AZOTE dans la graine.	AZOTE dans la récolte.	GAIN ou perte en azote.
		gr	gr	gr	gr	gr
Trèfle.	2 mois.	1,576	3,220	0,110	0,120	+ 0,010
Trèfle	3 mois.	1,632	6,288	0,114	0,156	+ 0,042
Froment...	2 mois.	1,526	2,300	0,043	0,040	— 0,003
Froment...	3 mois.	2,018	4,260	0,057	0,060	+ 0,003
Pois	3 mois.	1,211	4,990	0,047	0,100	+ 0,053

On voit : 1° que, cultivés dans un sol absolument privé d'engrais d'origine organique et sous les seules influences de l'air et de l'eau, le trèfle et les pois ont acquis, indépendamment du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, une quantité d'azote appréciable par l'analyse ; 2° que le froment, cultivé dans les mêmes conditions, a pris à l'air et à l'eau du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène; mais que l'analyse n'a pu accuser un gain ou une perte, sans qu'on puisse toutefois en conclure définitivement que cette céréale ne possède pas la faculté de fixer une certaine quantité d'azote (1). Quant à l'origine de l'azote assimilé dans ces circonstances, l'analyse a été impuissante pour la signaler, car ce principe avait pu entrer directement dans l'organisme des plantes, ou bien, comme l'avait pensé Théodore de Saussure, il pouvait pro-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXVII, page 52.

venir des vapeurs ammoniacales dont l'atmosphère n'est jamais entièrement privée, quoiqu'elle n'en contienne qu'une proportion infiniment faible. Ainsi, en 1838, par suite des recherches que j'avais entreprises, la question se trouvait posée en ces termes : L'azote, assimilé par une plante cultivée à l'air libre dans un sol privé de matières organiques, provient-il du gaz azote ou de l'ammoniaque? J'ajouterai que, depuis, les expériences tentées pour la résoudre ont conduit à des conclusions entièrement contradictoires.

Si l'on considère combien est faible la proportion des substances azotées élaborées par une plante placée dans un sol stérile, alors même que la végétation a été prolongée pendant plusieurs mois, on est peu disposé à croire à l'intervention du gaz azote de l'air; car si ce gaz intervenait, on ne voit pas pourquoi l'assimilation en serait aussi restreinte, puisqu'il domine dans la composition de l'air. On conçoit mieux, au contraire, l'exiguïté de la dose d'azote assimilée dans l'hypothèse de l'intervention unique des vapeurs ammoniacales, par cette raison que l'atmosphère ne renfermant, pour ainsi dire, que des traces de carbonate d'ammoniaque, elle ne peut fournir qu'une quantité très-limitée d'éléments azotés à une végétation accomplie sous les seules influences de l'air et de l'eau.

§ 2. La première idée qui se présente à l'esprit pour décider si l'azote fixé provient de celui que l'atmosphère renferme à l'état gazeux, c'est de disposer un appareil dans lequel la plante croîtrait dans de l'air dépouillé d'ammoniaque et qu'on renouvellerait sans cesse pendant le jour, afin de lui assurer assez d'acide carbonique comme source de carbone.

Cependant, en y réfléchissant, on doit craindre qu'une semblable disposition n'offre pas toutes les garanties dési- car, si l'air traverse l'appareil avec une grande et il devra en être ainsi dans le cas où l'on n'ajoute-

rait pas de gaz acide carbonique, on ne serait pas certain de retenir toute la vapeur ammoniacale, tous les corpuscules organiques dans le système purificateur consistant naturellement en une série de tubes à ponce sulfurique. Il y a plus : en supposant même que la purification de l'air ait été complète et que, cependant, il y eût eu de l'azote fixé pendant la végétation, tout ce qu'il serait rigoureusement permis de conclure, c'est que cet azote ne proviendrait pas de l'ammoniaque; car, pour admettre qu'il ait fait partie de l'air à l'état gazeux, il faudrait être à même d'affirmer que, indépendamment des composés ammoniacaux volatils et des poussières d'origine organique, l'atmosphère ne contient pas, en proportion assez faible pour échapper aux procédés ordinaires de l'analyse, d'autres principes capables de concourir à la formation des substances azotées dans les végétaux. Aussi serait-ce seulement dans le cas où l'expérience établirait qu'il n'y a pas assimilation d'azote, que la méthode pourrait être considérée comme satisfaisante.

Par ces motifs, dans les recherches que j'ai entreprises, j'ai préféré faire vivre la plante dans une atmosphère qui ne fût pas renouvelée; mes expériences, commencées en 1851, ont été continuées jusqu'en 1853.

L'appareil employé dans l'été de 1851, *Pl. I, fig.* 1, consiste en une cloche de verre A, d'une capacité de 35 litres, reposant sur trois dés en porcelaine *b*, *b*, *b*, placés dans l'intérieur d'une cuvette en verre C.

Sur un support en verre S, formé par un vase renversé, se trouve un autre vase en cristal E dans lequel on entretient de l'eau pour arroser, par voie d'imbibition, le sol contenu dans le pot P où la plante se développe.

Dans la grande cuvette C, il y a de l'eau assez fortement acidifiée par de l'acide sulfurique; l'orifice de la cloche A plonge de 2 à 3 centimètres dans la liqueur acide.

Au moyen du tube recourbé *ii*, on peut introduire de

l'eau dans le vase E. Le tube $h\,h'$, muni d'un robinet, est mis en relation quand cela est nécessaire avec un générateur de gaz acide carbonique.

La graine est plantée en P dans une substance terreuse qui a subi une chaleur rouge. La calcination a lieu dans P, qui est un creuset percé à son fond, afin de permettre à l'eau de pénétrer dans le sol. On évite ainsi de transvaser la matière terreuse après qu'elle a été calcinée. Le refroidissement du creuset-pot a lieu sous une cloche, en le plaçant sur un support en terre qu'on a aussi fait rougir. Lorsque la température du sol est suffisamment abaissée, on humecte avec de l'eau privée d'ammoniaque, dans laquelle sont délayées les cendres que l'on veut faire agir sur la végétation.

Le creuset-pot étant mis dans le vase E, on fait tomber assez d'eau pure par le tube $i\,i'$ pour que son fond y plonge de 1 à 2 centimètres. Les tubes une fois fermés en i et en h, l'orifice de la cloche étant baigné par la liqueur acide contenue en C, l'air se trouve confiné en A, non pas cependant d'une manière absolue, et cela pour deux raisons : par l'effet du changement dans le volume de l'air résultant des variations de température et de pression, et par la diffusion opérée à travers la liqueur acide; mais, dans l'un et l'autre cas, l'air extérieur ne pénètre que très-lentement dans l'intérieur de la cloche, en abandonnant nécessairement l'ammoniaque et les poussières au bain qu'il est forcé de traverser.

Lorsque la graine a été déposée en P et qu'elle a germé, quand les parties vertes commencent à se manifester, on introduit par le tube $h\,h'$ assez d'acide carbonique pour que l'atmosphère confinée contienne plusieurs centièmes de ce gaz. L'acide carbonique extrait du marbre est d'abord lavé dans une dissolution de bicarbonate de soude, puis, avant d'arriver dans le tube h, il traverse un long tube à ponce sulfurique. Ces précautions sont nécessaires pour obtenir du

gaz acide carbonique exempt de vapeurs acides et d'ammoniaque. Comme, durant tout le cours d'une expérience, ce gaz tend à disparaître, d'abord parce qu'il est consommé par la plante, ensuite, et surtout, par la diffusion dont j'ai parlé, et qui s'opère d'autant plus rapidement qu'elle est favorisée par la solubilité, il faut, de temps à autre, déterminer la proportion d'acide carbonique que renferme l'air de la cloche. A cet effet, on adapte en *h* un tube qu'on engage sous une éprouvette graduée posée sur une petite cuve pneumatique; on fait l'opération le matin, lorsque l'atmosphère de la cloche A, condensée pendant la nuit, est sur le point d'être dilatée par l'action des rayons solaires. On ouvre le robinet *h*, afin de faire entrer dans l'éprouvette graduée l'air qu'on doit examiner. On sait, après l'examen, s'il y a lieu d'introduire du gaz acide carbonique dans l'appareil. La latitude est grande, car la végétation s'accomplit également bien, soit que l'atmosphère ne contienne que 1 centième de gaz acide, soit que ce gaz y entre pour 8 centièmes; cette dernière proportion, rarement atteinte, n'a jamais été dépassée.

C'est dans des appareils semblables à celui que je viens de décrire que les expériences ont été faites en 1851 et 1852. Les graines étaient mises dans de la pierre ponce amenée à l'état de petits fragments qu'on débarrassait des parties trop ténues par le tamis, puis lavés, calcinés et mis à refroidir, en prenant les précautions indiquées précédemment. J'ai toujours introduit dans le sol ponce, après la calcination, de la cendre obtenue du fumier de ferme par une incinération opérée à une température peu élevée. L'engrais avait d'abord été haché, bien mêlé, séché, puis brûlé. Comme il est parfaitement établi que le fumier convient à toutes les cultures, ses cendres renferment naturellement toutes les substances minérales nécessaires à la plante. Suivant le volume du sol, on ajoutait depuis 1 jusqu'à 10 grammes de cendre de fumier, et, le plus souvent.

de la cendre provenant de plusieurs des graines sur lesquelles l'expérience était faite.

La ponce étant bien humectée avec de l'eau exempte d'ammoniaque, on la laissait séjourner sous la cloche A pendant vingt-quatre heures, avant d'y planter la graine, parce que j'avais eu l'occasion de remarquer que la germination ne réussissait pas toujours lorsqu'on plaçait la semence dans le sol ponce, immédiatement après avoir ajouté l'eau.

L'appareil était solidement établi sur une dalle enfoncée dans le sol d'un jardin, à peu de distance d'un mur recouvert par une vigne. Trois traverses en bois fixées en terre permettaient d'assujettir la cloche A au moyen de plusieurs fils de laiton ; il est à peine nécessaire d'ajouter que, à l'époque des chaleurs, on recouvrait l'appareil d'un écran en calicot, afin de préserver la plante d'une insolation trop forte.

Le principe fondamental de la méthode consiste, comme je l'ai dit, à déterminer la quantité d'azote contenue dans une graine, puis ensuite la quantité d'azote renfermée dans la plante issue d'une graine semblable à celle sur laquelle a été faite la première détermination, la végétation s'étant d'ailleurs accomplie dans de telles conditions, que tout concours de substances organiques azotées ait été sévèrement éloigné. Il s'agit, en effet, au moyen de l'analyse, de rechercher s'il y a dans la récolte une quantité d'azote égale ou supérieure à celle que renfermait la semence.

La proportion d'azote contenue dans la même graine varie naturellement, suivant l'état plus ou moins avancé de dessiccation. Comme au moment où l'on commence une expérience, il est indispensable de connaître exactement la teneur en azote, j'ai toujours, à un moment donné, pesé individuellement des graines de même origine, et immédiatement après les pesées, l'azote a été dosé sur plusieurs d'entre elles. Chaque graine de celles qu'on n'avait pas ana-

lysées était enveloppée dans un papier portant l'indication du poids et mise dans un flacon. On savait donc, d'après ce poids, ce que chaque graine conservée contenait en azote, et quand, plus tard, on l'employait dans une expérience, il était indifférent qu'elle eût perdu de l'humidité; la quantité absolue d'azote n'avait pas varié.

Lors de la récolte, on dose l'azote dans la plante, dans le sol, et même dans le creuset-pot, dont la matière, en raison de sa porosité, absorbe et rètient de l'eau chargée de substances organiques.

La plante, après dessiccation dans une étuve entretenue à une douce chaleur, est coupée en très-petits fragments à l'aide des ciseaux; lorsqu'elle est ainsi divisée, et toutes les parties intimement mêlées, on peut en prendre une portion pour la soumettre à l'analyse, et conclure de l'azote trouvé à l'azote contenu dans la totalité. C'est même ainsi qu'on procède ordinairement, c'est ainsi que j'ai procédé autrefois; mais aujourd'hui je crois devoir critiquer cette pratique. La plante, bien que divisée et mêlée, n'est pas suffisamment homogène pour qu'on puisse être sûr, lorsqu'il est question d'une appréciation très-délicate, que la fraction sur laquelle on agit représente la constitution de l'ensemble. Il est préférable, ainsi que je l'ai fait dans ces nouvelles recherches, d'opérer sur la totalité de la récolte, en employant des tubes à combustion de grandes dimensions, et en exécutant au besoin plusieurs opérations. L'erreur dont le résultat est alors affecté, est celle qui est inhérente au procédé en lui-même, et quelle que soit sa valeur, elle n'est pas multipliée par 3, par 4, par 10, par 100, selon qu'on a seulement analysé le tiers, le quart, le dixième, le centième de la plante récoltée. C'est particulièrement lorsqu'il s'agit du dosage de l'azote dans les débris organisés épars dans le sol où ont séjourné les racines, qu'il est important d'opérer sur de fortes proportions de matières. J'ai pu, au moyen de très-grands tubes en verre de Bohême, analyser

soit la totalité du sol, soit de fortes fractions, de manièr que, dans les cas les plus défavorables, l'erreur du dosag était tout au plus triplée. En procédant autrement, en ne soumettant, par exemple, à l'analyse que 1 gramme de matière et faisant deux ou trois opérations, on pourrait arriver au résultat le plus erroné, par la raison que le sol desséché venant d'une seule expérience, pèse quelquefois près de 1 kilogramme. L'erreur faite, et il n'y a pas d'analyse qui en soit exempte, serait donc, dans l'espèce, multipliée par 333 ou par 500, et, si on la suppose d'un demi-milligramme seulement, celle que l'on commettrait sur la quantité d'azote renfermée dans le sol pourrait atteindre de $0^{gr},15$ à $0^{gr},25$. Mieux vaudrait certainement ne pas tenir compte de la matière azotée retenue par la ponce ou par les vases; car dans les cas où la plante n'a pas langui, quand il n'y a pas eu chute de feuilles, et que les débris de racines ont été soigneusement enlevés, la substance organique mêlée au sol est fort peu de chose, et la quantité d'azote qui entre dans sa constitution n'est pas de nature à changer le sens des résultats déduits des analyses comparées de la semence et de la récolte.

Le dosage de l'azote a été fait par la méthode de M. Warrentrap, modifiée par M. Peligot. L'acide normal avait été préparé avec le plus grand soin; cependant, comme il s'agissait surtout de constater des différences, j'ai, autant que possible, employé le même acide pour doser l'azote dans les semences et dans les récoltes. Lorsqu'on devait opérer sur une forte quantité de ponce sol, ne renfermant d'ailleurs qu'une faible proportion de débris de plante, on faisait entrer 20 à 30 grammes de matière dans un grand tube, après les avoir bien mélangés avec la chaux sodée, et l'on recevait dans une seule pipette d'acide normal l'ammoniaque résultant de plusieurs combustions, afin d'atténuer ainsi l'erreur propre à la détermination du titre. En laissant refroidir lentement le tube en verre de

Bohême dans lequel on avait brûlé la matière, on en évitait presque constamment la rupture; j'ai pu, à l'aide de cette précaution, faire servir le même tube à huit ou dix dosages de matières terreuses.

J'ai apporté une attention toute spéciale au *balayage* que l'on détermine à la fin de chaque analyse, par la décomposition de l'acide oxalique placé au fond du tube. On sait que le but de cette opération est d'entraîner dans la liqueur acide, avec l'hydrogène et la vapeur aqueuse produits dans cette circonstance, les dernières traces de l'ammoniaque formées sous l'influence de l'hydrate alcalin. Cette manipulation, quand elle n'est pas convenablement exécutée, affecte très-sensiblement les résultats obtenus. La perte en azote occasionnée par un balayage insuffisant est d'autant plus prononcée, que la substance examinée est plus azotée, ou bien, pour des quantités égales d'azote, que la substance qui les renferme contient moins de matières organiques capables de fournir du gaz hydrogène ou de la vapeur pendant la combustion. C'est ainsi, par exemple, que pour une même quantité d'azote, une substance très-humide donnera peut-être toute l'ammoniaque produite avant qu'on décompose l'acide oxalique, tandis que si elle a été desséchée avant d'être introduite dans le tube, on ne fera sortir toute l'ammoniaque qu'à l'aide d'un courant bien soutenu de gaz ou de vapeur aqueuse. La raison en est toute simple; c'est que, dans le premier cas, l'ammoniaque sera entraînée par la vapeur qui se développera pendant toute la durée de l'opération. D'après des essais fort nombreux, je suis fondé à croire que 1 gramme d'acide oxalique, en se décomposant, ne suffit pas toujours pour expulser complétement l'ammoniaque, lorsque l'on analyse une substance tenant 3 à 4 pour 100 d'azote; aussi ai-je employé au moins 2 grammes de cet acide, dans les dosages exécutés durant le cours de ces recherches.

Bien que la chaux sodée ait été préparée soigneusement, et l'acide oxalique purifié par plusieurs cristallisations successives, je ne les ai jamais employés avant d'avoir fait préalablement un dosage *à blanc*, c'est-à-dire sans introduire dans le tube autre chose que ces matières elles-mêmes, afin de me convaincre de l'absence de toute substance azotée.

Si, dans un sol dénué de matières organiques, contenant des cendres de fumier et convenablement humecté avec de l'eau exempte d'ammoniaque, on sème dru des graines de bonne qualité, et qu'ensuite on enferme le semis dans une atmosphère confinée sous une grande cloche et pourvue d'une proportion convenable de gaz acide carbonique, voici ce qui arrive ordinairement : toutes les semences germent. A une certaine époque, la couleur des feuilles, la grosseur et la rigidité des tiges, en un mot, la vigueur de la végétation est comparable à celle d'une culture qu'on aurait faite dans un terrain fertile. Mais si, de cet état prospère, et avant la récolte, on voulait conclure que les plantes ont trouvé dans l'air confiné et dans l'eau dont le sol est imbibé, tous les éléments qui ont concouru à leur développement, on s'exposerait à un mécompte que l'analyse ne tarderait pas à révéler. En effet, si les plantes ont acquis une grande vigueur, c'est qu'en réalité elles n'ont pas végété dans un sol stérile : il suffit de les compter pour reconnaître que leur nombre est bien inférieur à celui des graines qu'on a semées ; il n'y aurait pas eu place pour toutes, et celles qui ont succombé ont servi d'engrais à celles qui ont résisté. Dans ce cas, l'expérience, bien qu'intéressante, devient complexe, comme je le montrerai dans ce Mémoire : le sol, naturellement, reste chargé d'une forte proportion de substances organiques ; en somme, on n'est plus en état de juger comment se comporte le végétal qui, à part la matière de son organisme, n'a pour se développer que de l'air atmo-

sphérique, du gaz acide carbonique, de l'eau et des substances minérales.

Dans les recherches que je vais exposer, j'ai constamment obtenu un nombre de plantes égal au nombre, d'ailleurs très-limité, des graines que j'avais semées; j'y ai trouvé cet avantage, que le sol ne contenait que très-peu de débris organiques, parce que, ne portant qu'un ou deux plants, j'arrêtais la végétation quand je voyais diminuer la vigueur de la plante, avant que les feuilles commençassent à tomber. Les récoltes une fois desséchées avaient d'ailleurs un poids qui permettait de les analyser tout entières, en une ou deux opérations, condition essentielle et que je considère comme des plus favorables à la netteté des résultats.

§ 3. PREMIÈRE SÉRIE, année 1851.

Dosage de l'azote des semences, dans l'état où elles ont été mises en expérience. — Haricots nains récoltés en 1850.

Dix centimètres cubes d'acide sulfurique normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

I. Haricot pesant $0^{gr},780$.

	cc	
Titre de l'acide : avant.	32,7	
après.	19,7	
Différence.	13,0	éq. à azote $0^{gr},0348$; 4,46 p. 100

II. Haricot pesant $0^{gr},798$.

	cc	
Titre de l'acide : avant.	32,7	
après.	19,3	
Différence.	13,4	éq. à azote 0,0358; 4,485 p. 100

III. Deux haricots pesant $1^{gr},040$. Dosage par l'oxyde de cuivre. Gaz azote mesuré sur l'eau, $39^{cc},4$; température, 7 degrés.

	mc
Baromètre............	0,742
Tension..................	0,007
Pression	0,735

Gaz à 0 degré et pression $0^m,76 = 37$ centimètres cubes, en poids $0^{gr},0466$; 4,480 pour 100.

I. Azote pour 100..........	4,460
II. Azote pour 100..........	4,485
III. Azote pour 100..........	4,480
Moyenne............	4,475

Végétation d'un haricot nain pendant deux mois.

Première expérience. — Un haricot nain pesant $0^{gr},780$ devant renfermer, d'après les analyses précédentes, $0^{gr},0349$ d'azote, a été mis, le 20 août, dans la ponce sol convenablement préparée, et contenant de la cendre de fumier.

Le 1er septembre, les feuilles séminales sont développées. Appareil A.

Le 4 octobre, indépendamment des feuilles séminales, on compte six feuilles d'un vert assez pâle.

Le 20 octobre, les feuilles séminales sont décolorées, les cotylédons flétris, mais adhérant encore à la tige.

Le 21 octobre, on termine l'expérience. La plante porte vingt-six feuilles bien conformées, mais pâles et petites. La surface des plus grandes ne dépasse pas 2 centimètres carrés. Quelques fleurs commençaient à se développer. La hauteur de la tige, à partir du collet de la racine, est de 14 centimètres. Desséchée à l'étuve, la plante a pesé $1^{gr},87$.

Dosage de l'azote dans la plante récoltée. — On a analysé la totalité de la récolte. Dix centimètres cubes d'acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

	cc	
Titre de l'acide : avant........	32,0	
après........	21,4	
Différence.......	10,6	équiv. à azote $0^{gr},0290$

Dosage de l'azote dans la ponce sol. — La ponce sèche a pesé $24^{gr},5$.

Les $24^{gr},5$ de ponce ont été analysés en une seule opération. Dix centimètres cubes d'acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

		cc	
Titre de l'acide :	avant........	32,0	
	après........	30,8	
	Différence......	01,2	équiv. à azote $0^{gr},0033$.

Dosage de l'azote dans la matière du creuset-pot. — Le creuset desséché et pulvérisé a pesé 120 grammes. On a fait deux opérations en employant chaque fois 40 grammes de matière. Même acide normal.

Première opération....	sur 40 grammes	
Deuxième opération...	sur 40	»
	80	

		cc	
Titre de l'acide :	avant........	32,0	
	après........	31,6	
	Différence..... ..	00,4	équiv. à azote $0^{gr},0011$
Pour les 40 grammes de matière restant.......			azote $0^{gr},0006$
Dans les 120 grammes de matière........... .			azote $0^{gr},0017$

Résumé de la première expérience.

	gr
Dans la plante récoltée, azote......	0,0290
Dans le sol.....................	0,0033
Dans le vase....................	0,0017
Dans la récolte..................	0,0340
Dans la graine pesant $0^{gr},780$	0,0349
Durant la culture, perte en azote...	0,0009

Conclusion. — Il n'y a pas eu d'azote fixé pendant la végétation.

Végétation de l'avoine pendant deux mois.

Deuxième expérience. — Comme l'observation ne devait porter que sur quelques graines, parce que la cuvette E de l'appareil A ne pouvait renfermer qu'un nombre assez limité de plants, j'ai dû chercher à doser l'azote avec une précision qui permît de répondre de quelques dixièmes de milligrammes. On a fait usage d'une liqueur acide, dont 10 centimètres cubes équivalaient à $0^{gr},0583$ d'azote; ce volume d'acide étant saturé, par exemple, par $31^{cc},7$ de dissolution alcaline, chaque centimètre cube répondait par conséquent à $0^{gr},00184$ d'azote; un dixième de centimètre cube, limite de la division de la burette, en représentait par conséquent $0^{gr},00018$.

Pour juger du degré de précision qu'on pouvait atteindre avec des liqueurs ainsi diluées, on a fait plusieurs déterminations d'azote, en opérant sur des graines de même poids, $0^{gr},0377$ à $0^{gr},0380$.

I. Quatre graines d'avoine.

	cc		
Titre de l'acide : avant.	31,7		
après.	30,0		
Différence.	1,7	équivalent à azote...	$0^{gr},0031$
		Pour une graine....	$0^{gr},00078$

II. Deux graines d'avoine.

	cc		
Titre de l'acide : avant.	31,7		
après.	30,9		
Différence.	0,8	équivalent à azote...	$0^{gr},0015$
		Pour une graine....	$0^{gr},00075$

III. Une graine d'avoine.

	cc		
Titre de l'acide : avant.	31,7		
après.	31,3		
Différence.	0,4	équivalent à azote...	$0^{gr},00074$
		Pour une graine....	$0^{gr},00074$

IV. Vingt-six graines pesant $0^{gr},973$.

	cc		
Titre de l'acide : avant.	31,7		
après.	21,0		
Différence.	10,7	équivalent à azote. .	$0^{gr},0197$
		Pour une graine. . .	$0^{gr},00076$

En moyenne, dans une graine, azote. . . . $0^{gr},00078$

Dix graines d'avoine ont été semées le 23 août dans un pot à fleur en porcelaine plein de pierre ponce préparée, dans laquelle on avait mis $0^{gr},5$ de cendres de fumier, et la cendre provenant de 10 graines. Le semis a été placé dans un appareil A.

Le 5 septembre, les tiges ont 3 centimètres de hauteur; les feuilles sont très-pâles.

Le 9 septembre, une des feuilles commence à jaunir à son extrémité supérieure.

Le 15 septembre, deux feuilles sont jaunes à la pointe, mais les tiges sont droites.

Le 4 octobre, chaque plant porte trois feuilles, dont deux sont jaunes.

Le 21 octobre, les feuilles sont très-pâles, les plus développées n'ont que 7 centimètres. Les tiges, bien qu'extrêmement grêles, se tiennent très-droites. On arrête la végétation. La plante sèche a pesé $0^{gr},54$.

Dosage de l'azote dans la récolte. — On a analysé la totalité de la plante récoltée.

On a fait usage des liqueurs employées dans l'analyse des graines.

	cc		
Titre de l'acide : avant.	31,8		
après.	28,8		
Différence.	3,0	équivalent à azote. .	$0^{gr},0056$

Dosage de l'azote dans le sol. — La ponce sèche pesait 30 grammes; on a opéré sur toute la matière.

Titre de l'acide : avant.	31,8 cc	
après.	31,2	
Différence.	0,6	équivalent à azote.... 0gr,0011

Résumé de la deuxième expérience.

Dans la plante récoltée, azote...	0,0056 gr
Dans le sol...	0,0011
Dans la récolte.............	0,0067 gr
Dans les dix graines semées....	0,0078
Durant la culture, perte en azote.	0,0011

Conclusion. — Il n'y a pas eu d'azote fixé pendant la végétation.

§ 4. DEUXIÈME SÉRIE, année 1852.

Dosage de l'azote des graines. — Haricots flageolets récoltés en 1851.

Dix centimètres cubes d'acide normal équivalent à 0gr,0875 d'azote.

I. Un haricot pesant 0gr,601.

Titre de l'acide : avant.	33,6 cc	
après.	24,5	
Différence.	9,1	éq. à azote 0gr,0237; 3,943 p. 100

II. Un haricot pesant 0gr,494.

Titre de l'acide : avant.	33,4 cc	
après.	26,5	
Différence.	6,9	éq. à azote 0gr,0181; 3,664 p. 100

III. Deux haricots pesant 1 gramme.

Titre de l'acide : avant.	$34^{cc},8$	
après.	17,7	
Différence.	17,1	éq. à azote $0^{gr},0429$; 4,290 p. 100

I. Azote pour 100..........	3,943
II. Azote pour 100..........	3,664
III. Azote pour 100....	4,290
Moyenne..........	3,97

Végétation d'un haricot pendant trois mois.

Première expérience. — Un haricot flageolet pesant $0^{gr},530$, devant contenir $0^{gr},0210$ d'azote, a été planté le 10 mai dans de la pierre ponce ayant reçu de la cendre de fumier, et la cendre provenant d'un haricot. Le pot a été mis dans l'appareil A.

Le 6 juin, le plant est vigoureux.

Le 12 juin, la végétation est belle, quoique les feuilles soient plus pâles et plus petites que celles des haricots poussant à l'air libre. On constate que l'atmosphère confinée renferme 5 pour 100 de gaz acide carbonique.

Le 28 juin, la tige est forte. Indépendamment des feuilles séminales qui ont pris un grand développement, il y a six feuilles normales.

Le 4 juillet, j'ai soulevé pendant un instant la cloche de l'appareil A pour détacher les feuilles séminales et les cotylédons qui étaient flétris et près de tomber. Les uns et les autres ont été conservés pour être réunis à la récolte. Après avoir replacé la cloche, on a donné du gaz acide carbonique.

Le 11 juillet, la chaleur étant devenue très-forte, on n'a enlevé l'écran qui recouvre la cloche qu'à cinq heures du soir. Le plan porte douze feuilles en bon état, quoiqu'un peu pâles, et beaucoup de feuilles naissantes.

Le 6 août, on termine l'expérience; on compte seulement quinze grandes feuilles. Le 28 juillet, il y en avait vingt-deux. Depuis cette dernière date, des feuilles se sont détachées, à mesure qu'il en apparaissait de petites. Les feuilles détachées ont toutes été conservées pour être réunies à la récolte, qui, après dessiccation, a pesé $0^{gr},89$. On l'a analysée en totalité.

Dosage de l'azote dans la récolte. — Dix centimètres cubes d'acide normal équivalent à $0^{gr},0875$.

Titre de l'acide : avant....	33,6 cc	
après....	26,85	
Différence....	6,75	équivalent à azote $0^{gr},0176$

Dosage de l'azote du sol. — On a opéré sur la totalité qui, sèche, pesait 39 grammes.

Titre de l'acide : avant....	33,4 cc	
après....	33,3	
Différence.. .	0,1	équivalent à azote $0^{gr},0003$

Dosage de l'azote dans la matière du creuset-pot. — Le creuset pesait 140 grammes.

Soumis à l'analyse..	35 grammes
	35
	70
Poids du creuset...	140
Reste.........	70

Titre de l'acide : avant....	33,4 cc	
après....	33,2	
Différence . .	0,2	équivalent à azote. $0^{gr},0005$
Pour les 70 grammes de matière non analysée....		$0^{gr},0005$
Dans le creuset, azote......		$0^{gr},0010$

Résumé de la première expérience.

	gr
Dans la plante récoltée, azote..	0,0176
Dans le sol............	0,0003
Dans le creuset-pot...........	0,0010
Dans la récolte, azote.........	0,0189
Dans la graine pesant $0^{gr},530$...	0,0210
Durant la culture, perte en azote	0,0021

Conclusion.—Il n'y a pas eu d'azote fixé pendant la végétation.

Végétation d'un haricot pendant trois mois; floraison.

Deuxième expérience. — Un haricot flageolet pesant $0^{gr},618$, et devant contenir $0^{gr},0245$ d'azote, a été placé dans les conditions décrites dans la première expérience. Le creuset-pot renfermant la semence a été enfermé dans un appareil A, le 11 mai.

Le 8 juin, les feuilles normales sont développées; on s'assure que l'atmosphère contient quelques centièmes de gaz acide carbonique.

Le 30 juin, la tige est très-forte, surtout à la base. On détache les cotylédons et les feuilles séminales, et l'on restitue ensuite du gaz acide carbonique.

Le 11 juillet, l'écran reste en permanence pour empêcher la trop forte insolation. Il y a quinze feuilles développées, moins grandes et plus pâles que celles d'un haricot cultivé dans le jardin. On croit apercevoir des bourgeons floraux.

Le 28 juillet, dans son ensemble, la plante est d'une vigueur remarquable; elle porte vingt-quatre feuilles bien conformées, mais toujours plus petites et d'un vert moins foncé que celles des plants du jardin.

Le 6 août, les fleurs sont épanouies; elles n'ont guère que le tiers du volume des fleurs des haricots venus en pleine terre fumée. Comme elles ne peuvent tarder à tomber, je mets fin à l'expérience.

La plante séchée à une douce température a pesé $1^{gr},13$.

Dosage de l'azote dans la récolte. — Même acide normal que dans l'expérience précédente. On analyse la plante entière.

	cc	
Titre de l'acide : avant.....	33,4	
après.....	26,1	
Différence.....	7,3	équivalent à azote $0^{gr},0191$

Dosage de l'azote dans le sol. — La ponce sèche a pesé 30 grammes. On analyse le tout.

	cc	
Titre de l'acide : avant.....	33,4	
après.....	32,3	
Différence.....	1,1	équivalent à azote $0^{gr},0029$

Dosage de l'azote dans le creuset-pot. — Le creuset pesait 144 grammes.

Soumis à l'analyse...	36 grammes
	36
	72
Poids du creuset....	144
Reste..........	72

	cc	
Titre de l'acide : avant.....	33,4	
après.....	33,3	
Différence.....	0,1	équivalent à azote $0^{gr},0003$
Pour les 72 grammes de matière non analysée....		$0^{gr},0003$
Dans le creuset, azote....................		$0^{gr},0006$

Résumé de la deuxième expérience.

	gr
Dans la plante récoltée, azote..	0,0191
Dans le sol	0,0029
Dans le creuset-pot..........	0,0006
Dans la récolte........	0,0226
Dans la graine pesant $0^{gr},618$...	0,0245
Durant la culture, perte en azote	0,0019

Conclusion. — Il n'y a pas eu d'azote fixé pendant la végétation.

Végétation de l'avoine pendant deux mois et demi.

Troisième expérience. — Les graines employées ont été prises dans l'avoine pesée grain par grain, et dont l'azote avait été déterminé en 1851. Cette avoine avait été conservée dans un flacon fermé à l'émeri; aussi le poids des grains n'a-t-il pas varié. En effet, quatre de ces grains, pris parmi les plus beaux, pesaient $0^{gr},139$. Ils devaient contenir $0^{gr},00313$ d'azote.

Le 20 mai, on a semé les quatre graines dans de la ponce additionnée de cendre de fumier et de la cendre venant de la combustion de huit graines d'avoine. Le sol ponce était contenu dans un pot en porcelaine qu'on a enfermé dans un appareil A.

Le 31 mai, les plants d'avoine ont environ 12 centimètres de hauteur; on constate que l'air confiné renferme 5 pour 100 de gaz acide carbonique.

Le 8 juin, les tiges sont très-droites, et hautes de 20 à 25 centimètres. Les feuilles sont pâles, et plusieurs sont jaunes à leur extrémité.

Le 12 juin, les feuilles sont encore plus décolorées; sur quelques-unes, la décoloration s'étend sur le quart de la longueur. Les nouvelles feuilles sont d'un vert assez foncé.

Le 28 juin, les feuilles les plus anciennes sont entièrement jaunes et fanées; les plants se tiennent très-droits.

Le 22 juillet, les feuilles fanées ont été remplacées par de nouvelles feuilles. On peut dire qu'à mesure qu'une d'elles se flétrissait, il en surgissait une autre, comme si la plante n'eût contenu qu'une quantité limitée de matière propre à leur organisation.

Le 6 août, les tiges, toujours très-droites, ont plusieurs nœuds; les quatre plants sont sur le point d'épier. Je termine l'expérience.

Chaque plante porte trois feuilles vertes, et plusieurs

feuilles fanées encore attachées à la tige. Sur un pied, les feuilles ont 8 centimètres de longueur; sur les trois autres pieds, 23 à 25 centimètres. Les tiges sont droites, rigides, elles ont quatre nœuds. Les racines sont extrêmement développées. On ne remarque pas le moindre indice de moisissure. La récolte desséchée à une température peu élevée a pesé $0^{gr},44$.

Dosage de l'azote dans les quatre plants récoltés. — Pour les motifs exposés à l'occasion de la deuxième expérience de la première série, je me suis servi d'un acide normal dilué, dont 10 centimètres cubes équivalaient à $0^{gr},0292$ d'azote; comme il fallait $34^{cc},7$ de dissolution alcaline pour saturer la pipette d'acide normal, un dixième de centimètre cube de cette dissolution représentait $0^{gr},000084$ d'azote.

Dans le cas le plus défavorable, l'erreur que l'on pouvait commettre dans la détermination du titre de l'acide chargé de l'ammoniaque produite dans l'analyse, ne pouvait donc pas dépasser $0^{gr},0001$ en azote.

Titre de l'acide : avant.....	$34^{cc},7$	
après. ...	31,7	
Différence....	3,0	équivalent à azote $0^{gr},00252$

Dosage de l'azote dans le sol. — La ponce sèche a pesé 28 grammes.

Titre de l'acide : avant.....	$34^{cc},7$	
après.....	34,1	
Différence.......	0,6	équivalent à azote $0^{gr},00050$

Résumé de la troisième expérience.

	gr
Dans les plantes récoltées, azote..	0,0025
Dans le sol....................	0,0005
Dans la récolte, azote.........	0,0030
Dans les quatre graines semées....	0,0031
Durant la culture, perte en azote..	0,0001

Conclusion. — Il n'y a pas eu d'azote fixé pendant la végétation.

§ 5. TROISIÈME SÉRIE, année 1853.

Dans cette nouvelle série d'expériences, j'ai modifié l'appareil où les plantes se développent. Une circonstance heureuse m'ayant permis de disposer de ballons en verre blanc, d'une capacité de 70 à 80 litres, voici comment j'ai procédé :

La pierre ponce concassée, débarrassée des poussières trop ténues, lavée, chauffée au rouge et refroidie sous une grande cloche, en présence de l'acide sulfurique, a reçu des cendres de fumier de ferme et de la cendre provenant de graines semblables à celles sur lesquelles on portait l'observation. On l'humectait avec de *l'eau exempte d'ammoniaque*, puis le mélange était introduit dans le ballon B, *Pl. I, fig.* 2.

La ponce humide, en tombant, se disposait en tas, comme on le voit en O.

L'ouverture du ballon B était immédiatement fermée avec un bouchon qu'on recouvrait d'une coiffe en caoutchouc. Quarante-huit heures après, on enlevait le bouchon pour ajouter de l'eau pure, de manière à baigner la base de la ponce. C'est alors seulement qu'on plantait la graine à l'aide d'un tube de verre dans lequel elle glissait jusqu'au point où l'on voulait la placer. La graine introduite, on fermait de nouveau le ballon, et lorsque la germination était suffisamment avancée, on chargait l'atmosphère confinée de gaz acide carbonique. A cet effet, on substituait au bouchon un ballon D ayant à peu près le dixième de la capacité du grand ballon B, ce ballon était plein de gaz acide carbonique pur; son col, rétréci en C, traversait un bouchon enduit de cire d'Espagne sur ses faces inférieure et supérieure; on lutait avec de la même cire, et, pour plus de sûreté, on appliquait un manchon conique en caoutchouc, qui liait soli-

dement le col du ballon D au col du ballon B. Le caoutchouc était entouré d'une longue bandelette de toile blanche, pour lui donner de la résistance et le préserver de l'action du soleil. La *fig.* 2, *Pl. I*, représente l'appareil B dans lequel la plante est déjà développée.

En supposant que B ait une capacité de 80 litres, le ballon D doit en avoir une de 6 à 7 litres; on a alors une atmosphère de 86 à 87 litres, dans laquelle il entre 7 à 8 pour 100, en volume, de gaz acide carbonique, soit 12 à 14 grammes, contenant environ 3 grammes de carbone, quantité qu'on augmente facilement si cela devient nécessaire à la végétation, en chargeant de nouveau, à une autre époque, le ballon D de gaz acide. Pour remplir le ballon D d'acide carbonique, sans employer une cuve à eau qui pourrait apporter des traces d'ammoniaque, il suffit, après avoir placé l'orifice en haut, d'y faire pénétrer jusqu'au fond un cube en communication avec un appareil d'où l'on fait dégager le gaz acide, en chauffant du bicarbonate de soude; le gaz, avant de pénétrer dans le ballon, traverse de la ponce sulfurique. Lorsque le ballon D est plein, on en ferme l'ouverture avec la ponce, et, après l'avoir retourné, on le place sur le ballon B. Afin de donner à l'appareil une stabilité qui lui permette de résister à l'action du vent, on enterre le ballon dans le sol du jardin, à une profondeur de 1 ½ décimètre; c'est d'ailleurs une condition très-favorable à la végétation, parce que les racines ne sont pas, à beaucoup près, aussi échauffées par le soleil que lorsque l'appareil reste entièrement hors de terre.

Les avantages des nouvelles dispositions adoptées dans cette troisième série de recherches sont évidentes. Car, en supposant, comme cela est vraisemblable, qu'il soit impossible de priver complétement d'ammoniaque ou de poussières de nature organique, l'eau, le sol et l'air que l'on fait intervenir, les causes d'erreur restent limitées à ce qu'elles sont au commencement de l'expérience, puisque, dans le cas le

plus général, on ne renouvelle aucun de ces agents; il n'est plus nécessaire de remplacer l'eau qui aurait été dissipée par l'évaporation, la végétation s'accomplit dans la même atmosphère où la graine a germé, et dans un sol perméable constamment humide, bien qu'il soit dans la condition d'un terrain drainé.

Quand une expérience est terminée, on retire la plante du ballon, au moyen d'un gros fil de laiton ayant à son extrémité une fourche redressée, dont on engage les dents sous les aisselles des pétioles. La ponce est ensuite versée dans une grande capsule en porcelaine, et, après avoir enlevé le plus promptement possible les débris de la plante qui s'y trouvent mêlés, on dessèche pour procéder au dosage de l'azote.

J'ai disposé plusieurs appareils conformément aux prescriptions que je viens d'indiquer; les plus grands avaient 70 à 90 litres; les plus petits 10 à 30 litres de capacité.

Dans les expériences faites en 1853, je me suis attaché, sauf dans deux cas spéciaux, à examiner les plantes alors qu'elles étaient dans toute leur vigueur, c'est-à-dire avant qu'une seule des feuilles normales fût détachée; la chute arrive toujours à une certaine période, quoique la végétation continue avec activité, puisque les feuilles tombées sont bientôt remplacées par des feuilles naissantes. J'ai agi ainsi, afin d'éloigner l'action que doivent nécessairement exercer des débris végétaux en contact avec un sol humide et l'atmosphère, action comparable à celui des engrais, et que j'ai cru devoir étudier à part. Il est vrai qu'en restant dans cette limite, l'expérience a moins de durée, mais la végétation est néanmoins assez prolongée pour que l'assimilation de l'azote se manifestât nettement, dans le cas où elle aurait lieu.

Expériences faites avec des lupins blancs. — J'ai pris le poids d'un certain nombre de graines; après la pesée,

chacune d'elles était enveloppée dans un papier portant un numéro d'ordre et mise dans un flacon.

Dosage de l'azote dans les graines. — Acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

I. Une graine pesant $0^{gr},413$.

Titre de l'acide : avant.	$32^{cc},7$	
après.	23,6	
Différence...	9,1	éq. à azote $0^{gr},0245$; 5,90 p. 100

II. Trois graines pesant 1 gramme.

Titre de l'acide : avant.	$34^{cc},8$	
après.	11,8	
Différence...	23,0	éq. à azote $0^{gr},0578$; 5,78 p. 100

III. Une graine pesant $0^{gr},335$.

Titre de l'acide : avant.	$34^{cc},8$	
après.	27,3	
Différence...	7,5	éq. à azote $0^{gr},0189$; 5,64 p. 100

IV. Une graine pesant $0^{gr},374$.

Titre de l'acide : avant.	$34^{cc},8$	
après.	25,95	
Différence...	8,85	éq. à azote $0^{gr},0223$; 5,96 p. 100

Résumé.

I. Azote pour 100.......	5,90
II. Azote pour 100......	5,78
III. Azote pour 100......	5,64
IV. Azote pour 100......	5,96
Moyenne.........	5,82

Végétation du lupin pendant six semaines.

(Première expérience.)

Graine n° 12, pes. $0^{gr},410$ }
Graine n° 13, pes. $0^{gr},415$ } $0^{gr},825$ dev. conten. 0,0480 d'az.

Les graines ont été mises dans l'appareil le 17 mai. La ponce sol avait reçu des cendres de fumier de ferme et de la cendre de graines de lupin.

Le 3 juin, les deux plants sont très-beaux. Les feuilles, comme les cotylédons, sont d'un vert foncé.

Le 18 juin, la végétation est magnifique.

Le 25 juin. A partir du 18, les cotylédons ont commencé à perdre leur belle couleur verte; ils sont maintenant décolorés; d'une des feuilles il est tombé cinq folioles complétement jaunes. La plante est toujours vigoureuse dans son ensemble; on remarque plusieurs bourgeons.

Le 28 juin. Depuis que les cotylédons ont perdu leur couleur verte, ils se rident de plus en plus; comme il est encore tombé quelques folioles, on termine l'expérience.

La hauteur des lupins, au-dessus du sol, est de 15 à 16 centimètres. Les racines sont extrêmement développées, une des fibres a 30 centimètres en longueur; les pétioles ont 7 à 8 centimètres; chaque plant porte sept de ces pétioles. La couleur des feuilles est moins foncée que celle de la plante venue en plein air et dans un terrain fumé. Il n'est, pour ainsi dire, pas resté de débris végétaux dans la ponce.

	cc
Après dessiccation, l'un des plants a pesé...	0,86
l'autre plant a pesé.....	0,96
Récolte sèche........................	1,82

Dosage de l'azote dans la récolte. — Dix centimètres cubes d'acide normal équivalent à 0gr,0875 d'azote.

On opère sur la totalité de la récolte, 1gr,82.

	cc	
Titre de l'acide : avant....	32,7	
après....	14,9	
Différence.......	17,8	équivalent à azote 0gr,0476

Dosage de l'azote dans le sol. — Dix centimètres cubes

de l'acide normal qu'on a employé pour doser l'azote du sol, équivalaient à $0^{gr},04375$ d'azote. Cet acide étant saturé par environ 32 centimètres cubes de liqueur alcaline, on voit que chaque dixième de centimètres cubes de la burette représente $0^{milligr},13$ d'azote : en admettant, dans les cas les plus défavorables, une erreur de deux divisions, lors de la détermination des titres, on voit qu'on peut certainement répondre de $0^{milligr},2$ d'azote dans le dosage. C'est parce que la matière du sol est très-peu azotée, que j'ai préféré faire usage de liqueurs normales plus diluées, et par conséquent plus sensibles.

La ponce ayant servi de sol a pesé, sèche, $114^{gr},90$. On a procédé à l'analyse en opérant chaque fois sur $22^{gr},98$ de matière. L'opération a été exécutée sans accident, et la totalité de l'ammoniaque produite dans les cinq combustions a été condensée dans une seule pipette d'acide normal.

	gr
Matière...........	22,98
	22,98
	22,98
	22,98
	22,98
	114,90

On titre :

	cc	
Acide, avant.....	32,2	
après.....	31,7	
Différence....	0,5	équivalent à azote $0^{gr},0007$

Résumé de la première expérience

	gr
Dans les plantes récoltées, azote....	0,0476
Dans le sol...................	0,0007
Dans la récolte, azote	0,0483
Dans les graines..................	0,0480
Durant la végétation, gain en azote..	0,0003

Conclusion. — Il n'y a pas eu une quantité appréciable d'azote fixée pendant la végétation.

Végétation du lupin pendant deux mois.

Deuxième expérience. — Le 25 mai, on a planté dans de la ponce enfermée dans un des plus grands appareils B, six graines de lupin blanc :

	gr
Graine n° 2, pesant........	0,354
Graine n° 7, pesant........	0,358
Graine n° 18, pesant........	0,375
Graine n° 19, pesant........	0,370
Graine n° 15, pesant........	0,372
Graine n° 17, pesant........	0,373
	2,202

devant contenir $0^{gr},1282$ d'azote.

A la pierre ponce étaient mêlées de la cendre de fumier de ferme et les cendres provenant de graines de lupin. Le ballon où la végétation devait s'accomplir avait une capacité de 86 litres, l'atmosphère confinée renfermait par conséquent environ 7 litres de gaz acide carbonique au commencement de l'expérience.

Le 3 juin, les six lupins ont levé.

Le 25 juin, la végétation a une belle apparence, les cotylédons sont pleins et d'un vert foncé.

Le 7 juillet. Depuis quelques jours, tous les cotylédons ont pris graduellement une teinte jaune ; plusieurs folioles sont décolorées ; deux des petites feuilles sont tombées. Cependant les plants paraissent très-vigoureux ; il est poussé de nouveaux jets.

Le 21 juillet, les six plants de lupin sont remarquablement beaux ; les quelques feuilles qui se sont détachées ont été remplacées par de nouvelles pousses ; il y a plusieurs bourgeons-feuillus sur chaque plante. Les cotylédons sont flétris et prêts à se séparer des tiges.

Comme la végétation semble être parvenue à ce point où, dans un sol privé d'engrais, elle reste stationnaire, où tout ce qui naît vit aux dépens de ce qui meurt, je mets fin à l'expérience.

La hauteur du lupin a été trouvée de 20 à 25 centimètres; quelques fibres radiculaires avaient 40 centimètres de longueur. On a compté sur chaque plante de sept à huit pétioles garnies de feuilles, et les tiges étaient terminées par un bourgeon. Lors de l'ouverture de l'appareil, on n'a pas senti la plus légère odeur de moisissure. Les quelques folioles tombées avaient pris une couleur brune.

Après avoir enlevé les six plants de lupin et recueilli les folioles détachées, il est resté dans le sol des débris fort nombreux de chevelu provenant des racines. Mais, pendant la dessiccation de la ponce sol, on n'a pu constater la présence de l'ammoniaque. Les six plants desséchés, auxquels on avait réuni les feuilles détachées, ont pesé $6^{gr},73$.

Dosage de l'azote dans la récolte. — Les analyses ont été faites dans des tubes de verre de Bohême de grandes dimensions, afin de faire intervenir une forte proportion de chaux sodée, et en opérant successivement sur la moitié des plantes récoltées.

Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote. — Première moitié de la récolte :

Titre de l'acide : avant......	$32^{cc},6$	
après.....	16,0	
Différence........	16,6	équivalent à azote $0^{gr},0446$

Deuxième moitié de la récolte :

Titre de l'acide : avant......	$32^{cc},6$	
après......	18,4	
Différence........	14,2	équivalent à azote $0^{gr},0381$

Dans les plantes récoltées, azote.......... $0^{gr},0827$

J'avais procédé en deux opérations, à cause du poids de la matière, et aussi pour ne pas être exposé à perdre, par suite d'un accident, le résultat d'une expérience heureusement terminée. On voit que les deux dosages n'ont pas donné, à beaucoup près, la même proportion d'azote, bien que la matière eût été partagée en deux lots égaux. C'est probablement que le mélange des racines, des feuilles, des pétioles, des tiges, des tests, est resté imparfait, quoique toutes les parties des plantes eussent été coupées très-menues. Les deux analyses ont été parfaitement conduites, fortement chauffées et le balayage longtemps continué par le gaz venant de la décomposition de 3gr,50 d'acide oxalique. Les tubes ayant été brisés après le refroidissement, j'ai reconnu qu'il ne restait pas sensiblement de charbon mêlé à la chaux sodée.

Rien ne montre mieux que la différence constatée dans ces analyses combien, dans des recherches aussi délicates, il est préférable d'opérer sur la totalité des plantes récoltées, plutôt que d'opérer sur une fraction même assez forte. En effet, si l'on eût conclu la quantité d'azote dans les six lupins de l'une ou de l'autre analyse, on aurait obtenu, en doublant le résultat :

	gr
Dans un cas, azote	0,0892
Dans l'autre cas, azote	0,0762
Différence.	0,0130

Dosage de l'azote du sol. — La ponce sol, après dessiccation, pesait 840 grammes.

Dix centimètres cubes d'acide normal équivalent à 0gr,04375 d'azote.

On a chauffé à la fois 42 grammes de ponce mêlée à de la chaux sodée; on titrait après avoir reçu dans l'acide normal l'ammoniaque provenant de cinq opérations. Deux forts tubes en verre de Bohême, qu'on laissait refroidir lente-

ment, ont suffi pour exécuter ce long et pénible travail (1).

I. Matière, 210 grammes.

Titre de l'acide : avant....	32,0 cc		
après....	24,7		
Différence.......	7,3	équivalent à azote	0gr,0100

II. Matière, 210 grammes.

Titre de l'acide : avant....	32,0 cc		
après ...	22,2		
Différence.......	9,8	équivalent à azote	0gr,0134

III. Matière, 210 grammes.

Titre de l'acide : avant....	32,2 cc		
après....	26,3		
Différence......	5,9	équivalent à azote	0gr,0080

Dans matière....	630	azote.	0gr,0314
Poids de la ponce.	840		
Matière restante...	210	Proportionnellement, azote.	0gr,0105
		Dans le sol ponce, azote....	0gr,0419

Résumé de la deuxième expérience.

Dans les plantes récoltées, azote....	0,0827 gr
Dans le sol........................	0,0419
Dans la récolte....................	0,1246
Dans les six graines...............	0,1282
Durant la culture, perte en azote...	0,0036

Conclusion. — Il n'y a pas eu d'azote fixé pendant la végétation.

Végétation du lupin pendant sept semaines.

Troisième expérience. — Le 4 juin, dans de la ponce

(1) J'ai exécuté, sans le concours d'aucun aide, tous les dosages d'azote mentionnés dans cette troisième série de mes recherches, et je ne m'en suis rapporté qu'à moi-même pour monter les appareils et surveiller les observations, dans les trois années qui viennent de s'écouler.

préparée, contenant de la cendre de fumier et de la cendre de lupin, on a planté deux graines qu'on a placées dans un appareil B :

		gr
Graine n° 1, pesant..		0,300
	n° 20 pesant..........	0,300
		0,600

devant contenir $0^{gr},0349$ d'azote.

Le 18 juin, les plants sont peu avancés, mais en bon état.

Le 25 juin, les cotylédons sont entièrement ouverts. Apparition des feuilles.

Le 18 juillet, la végétation est très-développée. Sur l'un des plants, les cotylédons commencent à devenir jaunes.

Le 22 juillet, les cotylédons, qui étaient jaunes le 18 juillet, sont aujourd'hui complétement flétris; la végétation est belle sur ce plant, toutes les feuilles sont vertes. Les cotylédons de l'autre plant sont encore verts.

Le 27 juillet, tous les cotylédons sont devenus jaunes. Sur l'un et l'autre lupin, il y a deux folioles qui ont perdu la couleur verte.

Le 28 juillet, je termine l'expérience avant la chute des folioles pâles et des cotylédons. Les deux plantes sont très-vigoureuses; elles ont 16 et 17 centimètres de hauteur; chacune porte huit pétioles garnis de feuilles bien développées et d'un vert assez foncé. Les fibres des racines ont de 22 à 25 centimètres de long. Les plantes, séchées à une douce température, pesaient $1^{gr},95$.

Dosage de l'azote dans la récolte. — Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

On opère sur la totalité de la matière.

	cc	
Titre de l'acide : avant....	32,6	
après....	20,7	
Différence.......	11,9	équivalent à azote $0^{gr},0319$

Dosage de l'azote du sol. — La ponce sol sèche a pesé 134 grammes.

Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},04375$ d'azote.

La ponce a été traitée par la chaux sodée par cinquième.

	gr
I. Matière.........	26,8
II. Matière.........	26,8
III. Matière.........	26,8
IV. Matière.........	26,8
	107,2
Poids de la ponce..........	134,0
Matière restante...........	26,8

	cc		
Titre de l'acide : avant....	32,2		
après....	31,0		
Différence.......	1,0	équivalent à azote	$0^{gr},0016$
		Pour la matière restant, azote.......	$0^{gr},0004$
		Dans le sol, azote................	$0^{gr},0020$

Résumé de la troisième expérience.

	gr
Dans les plantes récoltées, azote.......	0,0319
Dans le sol......................	0,0020
Dans la récolte..................	0,0339
Dans les deux graines..............	0,0349
Durant la culture, perte en azote.....	0,0010

Conclusion. — Il n'y a pas eu d'azote fixé pendant la végétation.

Végétation du lupin pendant six semaines.

Quatrième expérience. — Dans cette expérience, on a ajouté à la ponce préparée, ayant déjà de la cendre de fumier, 2 grammes de cendre d'os porphyrisée, afin d'augmenter la proportion des phosphates dans le sol. Une graine n° 16, pesant $0^{gr},343$, devant, par conséquent, contenir

0^{gr},0200 d'azote, a été plantée, le 28 juin, dans un des appareils B.

Le 12 juillet, la plante a une belle apparence.

Le 25 juillet, les cotylédons, très-charnus, sont d'un vert très-foncé ; la plante est couverte de feuilles.

Le 8 août, les cotylédons sont flétris, épuisés depuis quelques jours. Deux feuilles ont déjà une teinte jaune ; on termine l'expérience.

Le lupin a été un des plus beaux que j'aie obtenus, soit que la température très-élevée de juillet ait favorisé son développement, soit que le phosphate de chaux ajouté au sol, en sus des cendres de fumier, ait réellement exercé de l'influence. La plante avait 20 centimètres de hauteur ; elle portait onze rameaux garnis de feuilles d'un vert assez foncé et presque aussi grandes que celles d'un lupin venues en pleine terre. Le lupin, après dessiccation, a pesé 1^{gr},05.

Dosage de l'azote de la récolte. — Dix centimètres d'acide normal équivalent à 0^{gr},0875 d'azote. Matière employée, 1^{gr},05, la totalité de la plante employée.

	cc	
Titre de l'acide : avant....	32,6	
après....	25,2	
Différence......	7,4	équivalent à azote 0^{gr},0199

Dosage de l'azote du sol. — La ponce sèche a pesé 94^{gr},3, elle a été passée au tube en trois opérations.

Dix centimètres de l'acide normal équivalent à 0^{gr},04375 d'azote.

	gr
I. Matière..........	31,43
II. Matière..........	31,43
III. Matière..........	31,44
	94,30

	cc	
Titre de l'acide : avant....	32,2	
après....	31,8	
Différence......	0,4	équivalent à azote 0^{gr},0005

Résumé de la quatrième expérience.

	gr
Dans la plante récoltée, azote	0,0199
Dans le sol..........................	0,0005
Dans la récolte......................	0,0204
Dans la graine.......................	0,0200
Durant la culture, gain en azote......	0,0004

Conclusion. — Il n'y a pas eu une quantité appréciable d'azote fixée pendant la végétation.

Végétation du lupin pendant six semaines.

Cinquième expérience. — On a employé, comme sol, de la brique pilée et calcinée, dans laquelle on avait introduit des cendres de fumier et 5 grammes de cendre d'os porphyrisée ; le 5 juillet, on y a planté deux lupins :

	gr
Le n° 11, pesant	0,345
Le n° 22, pesant........	0,341
	0,686

devant contenir $0^{gr},0399$ d'azote.

Le 24 août, les cotylédons tombent; quelques feuilles commencent à jaunir. La végétation est très-active; mais j'arrête néanmoins la végétation, afin d'avoir la plante en pleine vigueur.

Les plants avaient 15 centimètres de hauteur, et chacun d'eux portait huit pétioles. Les fibres radiculaires, peu développées, ne dépassaient pas 10 centimètres en longueur. On se formera une idée de la proportion d'eau que renferme une plante élevée dans une atmosphère confinée, par cette circonstance que les deux lupins verts, en sortant de l'un des appareils B, pesèrent $8^{gr},1$, et, après dessiccation, $[illegible]^{gr},53$ seulement. En conséquence, dans la plante verte il [illegible] ur 100 d'humidité.

[illegible] *'azote dans la récolte.* — Dix centimètres [illegible] rmal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

Matière employée, $1^{gr},53$, la totalité de la plante récoltée.

	cc		
Titre de l'acide : avant....	32,5		
après....	18,8		
Différence..	13,7	équivalent a azote	$0^{gr},0369$

Dosage de l'azote du sol. — La brique pilée sèche a pesé $318^{gr},40$. On a dosé l'azote dans $159^{gr},15$, en opérant à la fois sur 31^{gr}, 5 de matière.

Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},04375$ d'azote.

	gr
I. Matière............	31,84
II. Matière...........	31,84
III. Matière....	31,84
IV. Matière............	31,84
V. Matière............	31,84
	159,20
Matière....	318,40
Reste........... ..	159,20

	cc		
Titre de l'acide : avant....	32,0		
après....	31,0		
Différence......	1,0	équivalent à azote	$0^{gr},0014$
		Pour la matière restant, azote	$0^{gr},0014$
		Dans le sol...............	$0^{gr},0028$

Résumé de la cinquième expérience.

	gr
Dans les plantes récoltées, azote..	0,0369
Dans le sol	0,0028
Dans la récolte....	0,0397
Dans les deux graines..........	0,0399
Durant la culture, perte en azote..	0,0002

Conclusion. — Il n'y a pas eu d'azote fixé pendant la végétation.

Végétation d'un haricot nain pendant deux mois.

Sixième expérience. — Les haricots employés dans cette expérience et les suivantes provenaient de la récolte de 1850; on les avait pesés quand on exécuta les dosages qui fixèrent leur contenu en azote à 4,475 pour 100. Depuis lors on les avait conservés dans un flacon, chaque haricot portant l'indication du poids qu'on lui avait trouvé. Ce poids était resté le même, à un milligramme près.

Le 7 mai, un haricot pesant $0^{gr},792$, et devant contenir $0^{gr},0354$ d'azote, a été planté dans de la ponce mêlée à de la cendre de fumier, dans un des grands appareils B.

Le 18 juin, le haricot a plusieurs feuilles dont la couleur est bien moins intense que celle des feuilles d'une plante venue en pleine terre.

Le 25 juin, la plante est vigoureuse, la tige se tient droite; mais, depuis que les cotylédons sont flétris, les feuilles sont devenues plus pâles.

Le 9 juillet, on aperçoit plusieurs fleurs naissantes. Dans son ensemble, la plante est remarquablement belle; malheureusement son extrémité étant arrivée au sommet du ballon, je suis, bien à regret, obligé de terminer l'expérience.

J'ai compté vingt feuilles bien formées; les plus grandes avaient 5, et les plus petites $2^{c},5$ de longueur mesurée de la pointe au pétiole. La racine présentait quelques fibres de 30 centimètres. Le diamètre de la tige, au point le plus fort, était d'un demi-centimètre; sa hauteur, de 50 centimètres.

La ponce humide, retirée du ballon, n'avait pas la moindre odeur de moisissure; une partie de cette ponce, desséchée en vase clos, n'a pas donné d'indices d'ammoniaque.

La plante verte pesait 11 grammes; après une dessiccation ménagée, $2^{gr},35$, soit 79 d'eau pour 100.

Dosage de l'azote dans la récolte. — Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

Pour ne pas compromettre le résultat de cette expérience, on a fait deux dosages en opérant successivement sur la moitié de la matière.

Première moitié de la récolte :

	cc	
Titre de l'acide : avant....	32,6	
après.. .	25,7	
Différence......	6,9	équivalent à azote $0^{gr},01852$

Seconde moitié de la récolte :

	cc	
Titre de l'acide : avant....	32,6	
après....	26,7	
Différence.......	5,9	équivalent à azote $0^{gr},01584$
Dans la plante récoltée, azote.............		0,03436

Ces dosages prouvent, une fois de plus, l'inconvénient qu'il y a à ne pas analyser la totalité de la plante récoltée.

Ainsi, la première moitié a donné :

Azote... $0^{gr},0185$; soit pour la totalité.. $0^{gr},0370$

La seconde moitié a donné :

Azote... $0^{gr},0158$; soit pour la totalité.. $0^{gr},0316$

Différence......... 0,0054

différence bien supérieure à celle qui pourrait provenir d'une erreur due au procédé d'analyse.

Dosage de l'azote du sol.—Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},04375$ d'azote. La ponce sol desséchée a pesé $251^{gr},2$; on a dosé l'azote dans la moitié de cette quantité, en opérant chaque fois sur $29^{gr},12$ de matière.

I. Matière...........	25,12 gr
II. Matière...........	25,12
III. Matière............	25,12
IV. Matière............	25,12
V. Matière...........	25,12
	125,60
Poids de la ponce...	251,20
Reste.............	125,60

Titre de l'acide : avant....	32,2 cc	
après....	31,6	
Différence......	0,6 équivalent à azote	0gr,0008
Pour la moitié restant.............		0gr,0008
Dans le sol......................		0gr,0016

Résumé de la sixième expérience.

Dans la plante récoltée, azote......	0,0344 gr
Dans le sol....................	0,0016
Dans la récolte..................	0,0360
Dans la graine..................	0,0354
Durant la culture, gain en azote....	0,0006

Conclusion. — Il n'y a pas eu une quantité appréciable d'azote fixé pendant la végétation.

Végétation d'un haricot nain pendant deux mois et demi.

Septième expérience. — Le 17 mai, on a planté, dans de la ponce mêlée à de la cendre de fumier de ferme, un haricot pesant 0gr,665, devant contenir 0gr,0298 d'azote. La ponce fut mise dans un petit creuset percé, qu'on introduisit dans le ballon d'un appareil B.

Le 6 juillet, la plante portait six fleurs entièrement épanouies, et à peu près aussi volumineuses que celles des haricots du jardin. Les cotylédons et les feuilles séminales étaient fanés, mais encore adhérents à la tige.

Le 1er août, les feuilles étant sur le point de tomber,

j'ai procédé à la dessiccation. On comptait sur le haricot douze feuilles moyennes et un nombre égal de petites feuilles ; les plus développées avaient 4 à 5 centimètres, de la pointe à la naissance du pétiole, et 2 centimètres dans la plus grande largeur. La hauteur de la tige était de 30 centimètres ; la plante sèche a pesé $2^{gr},80$.

Dosage de l'azote dans la récolte. — Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{g},0875$ d'azote. On a opéré sur la totalité de la plante sèche.

	cc	
Titre de l'acide : avant....	32,6	
après. . .	23,8	
Différence......	8,8	équivalent à azote $0^{gr},02363$

Dosage de l'azote du sol. — Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},04375$ d'azote. La ponce desséchée pesait $28^{gr},52$; on a opéré sur la moitié de la matière.

	gr
Matière...............	14,26
Ponce.................	28,52
Reste..................	14,26

	cc	
Titre de l'acide : avant . . .	32,2	
après....	31,6	
Différence	0,6	équivalent à azote $0^{gr},00082$
Pour la moitié restant.........		$0^{gr},00082$
Dans le sol..................		$0^{gr},00164$

Dosage de l'azote du creuset-pot. — Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},04375$ d'azote. Le creuset sec a pesé $143^{gr},2$. On en a analysé la moitié en opérant chaque fois sur $35^{gr},8$ de matière.

	gr
I. Matière............	35,8
II. Matière...........	35,8
	71,6
Creuset............	143,2
Restant...........	71,6

Titre de l'acide : avant. . .	$32{,}2^{cc}$	
après. . . .	$31{,}3$	
Différence.	$0{,}9$ équivalent à azote	$0^{gr},00122$
Pour la moitié restant.		$0^{gr},00122$
Dans le creuset-pot.		$0^{gr},00244$

Résumé de la septième expérience.

	gr
Dans la plante récoltée, azote. . .	0,02363
Dans le sol	0,00164
Dans le creuset-pot.	0,00244
Dans la récolte.	0,02771
Dans la graine.	0,02980
Durant la culture, perte en azote.	0,00209

Conclusion. — Il n'y a pas eu d'azote fixé pendant la végétation.

Végétation du cresson alénois pendant trois mois et demi.

Huitième expérience. — Cette expérience a offert un intérêt tout particulier, par cette circonstance que la plupart des plants étant morts faute d'espace, peu de temps après la germination, ont agi à la manière d'un engrais azoté sur ceux qui ont survécu. Comme résultat, elle devait nécessairement faire connaître si la présence d'un engrais favorise l'assimilation de l'azote gazeux contenu dans l'atmosphère confinée où la végétation s'accomplit.

L'expérience a été faite dans un petit appareil B ayant, par exception, une capacité de 5 litres seulement. Comme je désirais obtenir une végétation très-avancée, je n'ai dû semer qu'un nombre fort limité de graines. Il était donc nécessaire de prendre des mesures qui permissent de doser avec certitude de très-faibles quantités d'azote. La pipette d'acide normal dont j'ai fait usage équivalait à $0^{gr},0292$ d'azote. Or, comme cet

acide exigeait, pour être saturé, $34^{cc},7$ de dissolution alcaline, on voit que 1 centimètre cube de la burette à alcali représentait $\frac{0^{gr},0292}{34,7} = 0^{gr},00084$ d'azote; soit pour un dixième de centimètre cube, $0^{milligr},084$. Une incertitude de 2 dixièmes de centimètre cube, survenue dans la détermination des titres, se traduisait donc par un gain ou par une perte de $0^{milligr},17$. On pouvait donc doser l'azote à $0^{milligr},2$ près. Le dosage de la récolte et celui des graines ont d'ailleurs été effectués avec le même acide normal et la même chaux sodée, car les semences n'ont été analysées qu'à la fin de l'expérience.

On a formé deux lots de treize graines de cresson alénois, chacun pesant $0^{gr},0335$.

Le 13 juillet, dans de la ponce préparée renfermant de la cendre de fumier, et mise dans le petit appareil B, on a semé un de ces lots; l'autre a été réservé pour l'analyse.

Le 14 juillet, les treize graines du lot avaient germé. La végétation avançait rapidement; mais, à peine les jeunes plantes étaient-elles montées de 3 à 4 centimètres, qu'on les voyait fléchir, s'affaisser et mourir. Trois plants seulement survécurent.

Le 14 septembre, les plants sont couverts de fleurs.

Le 17 septembre, les fleurs sont épanouies; elles paraissent bien conformées, mais elles sont très-petites; leur corolle pourrait être inscrite dans un cercle de 2 à 3 millimètres en diamètre. La longueur des feuilles est de 4 à 5 millimètres; leur couleur est assez foncée. Les tiges, quoique extrêmement grêles, se tiennent parfaitement droites.

Le 5 octobre, de nouvelles fleurs ont remplacé celles qui sont tombées. Des feuilles de la partie inférieure sont flétries, mais il en est surgi de nouvelles à la partie supérieure.

Le 27 octobre. Depuis le 14 septembre, on a observé une succession non interrompue de feuilles et de fleurs qui rem-

plaçaient celles qui tombaient. Cette végétation active était des plus curieuses, et elle aurait probablement duré longtemps encore si on ne l'eût arrêtée.

Chaque plant portait plusieurs graines beaucoup plus petites que les graines normales. Les tiges, bien qu'aussi déliées qu'un fil très-fin, n'ont pas fléchi; leur hauteur était 11, 14 et 16 centimètres. Les trois plantes desséchées ont pesé $0^{gr},065$; elles provenaient de trois semences dont le poids ne devait pas dépasser $0^{gr},008$; ces plantes, sans compter les débris épars dans le sol, renfermaient donc dix fois autant de matière organique que dans les graines.

Dosage de l'azote dans la récolte. — Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},0292$.

Matière, $0^{gr},065$.

	cc		
Titre de l'acide : avant ...	34,7		
après....	33,5		
Différence.......	1,2	équivalent à azote	$0^{gr},00101$

Dosage de l'azote du sol. — Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},0292$ d'azote.

La ponce séchée pesait 120 grammes; on en a analysé le quart.

	gr
Matière.........	30
Ponce...........	120
Reste.....	90

	cc		
Titre de l'acide : avant...	34,7		
après...	34,6		
Différence.....	0,1	équivalent à azote	$0^{gr},00008$
Pour la ponce restant...........			$0^{gr},00025$
Dans le sol.....................			$0^{gr},00033$

Dosage de l'azote dans les treize graines de cresson. — Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},0292$ d'azote.

	cc	
Titre de l'acide : avant....	34,7	
après....	33,1	
Différence......	1,6	équivalent à azote 0gr,00135

Si l'on considère que seulement trois de ces treize graines donnèrent les trois plantes ayant porté des fleurs et des fruits, on trouve que, pendant la végétation, il y a eu évidemment fixation d'azote. En effet,

	gr
Dans les trois graines il y avait, azote...	0,00045
Dans les trois plantes récoltées.........	0,00101
Durant la culture, gain en azote.......	0,00055

On voit que, pendant les deux mois et demi de végétation, les plantes dont le développement a été complet, puisqu'elles ont donné des fleurs et des fruits, ont acquis une certaine quantité d'azote, mais que cette quantité ne dépasse pas celle que renfermaient les dix graines qui sont intervenues comme engrais azoté. Aussi, en résumant cette huitième expérience, on a :

	gr
Dans les plants récoltés, azote.....	0,00101
Dans le sol..	0,00033
Dans la récolte..................	0,00134
Dans les treize graines semées......	0,00135
Durant la culture, perte en azote..	0,00001

Conclusion. — Les graines mortes, en agissant comme engrais, n'ont pas déterminé l'assimilation de l'azote de l'air pendant la végétation du cresson alénois.

Végétation du lupin pendant cinq mois.

Neuvième expérience. — Dans le plus grand de mes appareils B, dont le grand ballon contenait, comme sol, de la ponce à laquelle étaient mélangées de la cendre de fumier et de la cendre venant de la combustion de vingt graines, j'ai placé, en les répartissant dans toute la masse, huit lupins

auxquels on avait enlevé la faculté germinatrice en les tenant plongés dans de l'eau bouillante, qu'on a versée ensuite sur la ponce sol, parce qu'elle devait nécessairement renfermer quelques principes solubles. Ces huit graines, introduites comme engrais, pesaient :

	gr
Le n° 3................	0,316
n° 4................	0,310
n° 5................	0,316
n° 6................	0,316
n° 7................	0,312
n° 8................	0,312
n° 9................	0,316
n° 10	0,314
	2,512

devant contenir $0^{gr},1462$ d'azote.

Le 4 juin, j'ai mis dans la ponce sol ainsi fumée deux lupins :

	gr
Le n° 21, pesant.........	0,312
n° 14, pesant.........	0,315
	0,627

devant contenir $0^{gr},0365$ d'azote.

Le 25 juillet, les deux plants sont très-avancés ; tous les cotylédons sont flétris.

Le 8 août, la végétation est magnifique, et, bien que, depuis le 25 juillet, les cotylédons soient tombés, les deux plants continuent à prospérer. On ne voit pas une seule feuille *jaune*.

Le 14 août, les feuilles ont une belle couleur verte ; les plantes paraissent aussi fortes que celles provenant de graines semées le 4 juin dans le jardin, à côté de l'appareil B.

Le 1er septembre, un abaissement subit de température, survenu pendant la nuit, a occasionné la chute de quelques pétioles garnis de feuilles.

Les lupins [illegible] re ont mieux supporté le froid [illegible]

Le 15 octobre, on termine l'expérience. Depuis le 1[er] septembre, il est encore tombé plusieurs pétioles; mais il y a eu de nouvelles pousses.

Durant cette observation, l'influence de l'engrais a été manifeste. Après la chute des cotylédons, la végétation a suivi son cours ordinaire; les parties vertes ont continué à se développer sans qu'on vît jaunir et tomber les premières feuilles, comme cela arrive constamment quand la plante croît dans un sol dénué de matières organiques azotées (1).

---

(1) Je puis ajouter qu'il en est ainsi à l'air libre, c'est-à-dire dans des conditions atmosphériques identiques à celles des cultures en plein champ. Pour l'établir, j'emprunterai au travail que je prépare la description de quelques expériences.

Le 18 mai, un lupin pesant 0gr,368 a été mis dans de la ponce munie de cendres et préparée comme celle introduite dans les appareils A et B. Le creuset-pot a été exposé en plein air, abrité seulement par un toit en verre pour empêcher qu'il ne reçût de la pluie.

Le 7 juillet, la végétation du lupin est magnifique.

Le 11 juillet, les cotylédons commencent à jaunir, quelques feuilles pâlissent, mais la plante conserve toute sa vigueur.

6 août. Depuis le 11 juillet, les cotylédons sont flétris. La plante a perdu plusieurs feuilles qui ont été remplacées par de nouvelles pousses. Dans leur ensemble, les feuilles sont moins vertes.

22 août. La plante perd tous les jours des feuilles, depuis que les cotylédons se sont détachés; on la dessèche pour l'analyser.

La plante sèche a pesé 1gr,58.

En trois mois de végétation, 1 de graine a produit 4,27 de plante sèche.

Dans l'air confiné, 1 de lupin a donné 3,1 de plante sèche, mais seulement en deux mois de végétation.

Le 28 mai, on a mis dans de la ponce préparée un lupin pesant 0gr,330 qu'on a cultivé en plein air, à l'abri de la pluie.

Le 25 juin, la végétation est remarquablement belle, les cotylédons sont encore verts.

Le 15 juillet, les cotylédons deviennent jaunes, quelques feuilles commencent à pâlir. J'arrête l'expérience pour avoir la plante dans sa plus grande vigueur. Le lupin sec a pesé 0gr,98.

En six semaines de végétation, 1 de graine a produit 2,36 de plante sèche.

Dans l'air confiné, et pour une végétation dont la durée a été de six semaines, [illegible] de graine a produit 3,06, — 2,23, — 2,13 de plante sèche.

[illegible]i, on a planté dans de la pierre ponce préparée et exposée à [illegible] un haricot flageolet pesant 0gr,537.

[illegible], la végétation est belle.

Lorsqu'on démonta l'appareil B, on put constater dans le grand ballon une légère odeur herbacée. Il fut impossible d'apercevoir, soit dans la ponce, soit sur les feuilles tombées et noircies, le moindre indice de moisissure. Comme je l'ai déjà fait remarquer, cette circonstance s'est reproduite dans presque toutes les expériences que j'ai faites dans des atmosphères confinées. Je l'attribue aux soins que j'ai mis à préparer la ponce, les cendres, l'eau distillée et les vases dans lesquels ces divers matériaux ont séjourné.

Les deux plants de lupin et leurs débris ont été enlevés avec précaution, mais très-rapidement. Les tiges avaient 30 centimètres de hauteur; les plus longues des fibres chevelues, des racines de 35 centimètres. Dans la ponce, à l'exception des tests, on ne reconnaissait plus aucune trace des graines mises comme engrais.

Les deux plantes sèches ont pesé $5^{gr},762$.

Dosage de l'azote dans les plantes récoltées.— Dix centimètres cubes d'acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

La matière, après avoir été coupée très-menue, a été di-

Le 4 juillet, six fleurs sont épanouies.

Le 11 juillet, les cotylédons sont détachés, les trois plus grandes feuilles ont pris une teinte très-pâle.

Le 22 juillet, deux des grandes feuilles sont tombées, elles sont presque décolorées ; on voit des bourgeons feuillus.

2 août. Une des grandes feuilles s'est détachée après avoir perdu sa couleur verte. Depuis la séparation des cotylédons, la chute des feuilles n'a pas cessé. On met fin à l'expérience. La plante sèche a pesé $2^{gr},11$. En trois mois de végétation, 1 de graine a donné 3,93 de plante sèche.

Ainsi, à l'air libre, les plantes se sont comportées à très-peu près comme dans les atmosphères confinées. L'affaiblissement de la vie végétale s'est fait sentir aussitôt après que les cotylédons, que les feuilles seminales ont été épuisées. C'est un phénomène qui ne manque jamais de se manifester, lorsque la plante croît dans un sol dénué de matière azotée assimilable ; il est l'indice certain de l'insuffisance et à plus forte raison de l'absence d'une semblable matière. Quand, après la chute des organes nourriciers, la végétation suit son cours normal, c'est qu'il y a, soit dans le sol, soit dans l'eau avec laquelle on abreuve la plante, des substances qui interviennent à la manière des engrais azotés.

visée en deux parties égales pesant chacune $2^{gr},881$, qu'on a analysée séparément dans des tubes en verre de Bohême.

I. Matière, $2^{gr},881$.

	cc	
Titre de l'acide : avant....	32,9	
après....	11,7	
Différence......	21,2	équivalent à azote $0^{gr},0564$

Après l'analyse, on a brisé le tube, et l'on a reconnu que la chaux sodée, au point où elle avait été mélangée avec la matière, était d'un gris très-clair.

II. Matière, $2^{gr},881$.

	cc	
Titre de l'acide : avant....	32,9	
après....	10,5	
Différence......	22,4	équivalent à azote $0^{gr},0596$

On a trouvé à la chaux sodée qui avait été en contact avec la matière une couleur assez foncée pour faire craindre que la combustion du carbone n'ait pas été assez complète. J'ai recueilli cette chaux sodée pour l'analyser, après l'avoir mêlée à deux fois son volume de chaux sodée fraîche.

III.

	cc	
Titre de l'acide : avant....	32,9	
après....	32,7	
Différence......	0,2	équivalent à azote $0^{gr},0005$

La chaux sodée retirée du tube ne contenait plus d'indice de charbon.

On a ainsi, pour l'azote des plantes récoltées :

	gr
I. Azote	0,0564
II. Azote	0,0596
III. Azote	0,0005
	0,1165

Dosage de l'azote dans l'eau éliminée pendant la dessiccation du sol. — Dix centimètres cubes d'acide normal équivalent à $0^{gr},04375$.

Comme on devait supposer que les lupins enfouis comme engrais avaient, en se putréfiant, donné naissance à des sels volatils ammoniacaux, j'ai procédé à la dessiccation en introduisant la ponce sol dans un alambic muni de son bain-marie. J'ai mis dans la cucurbite une dissolution saturée de sel marin bouillant à 110 degrés. On a chauffé jusqu'à ce qu'il ne se condensât plus d'eau dans le serpentin. Cette eau, qui devait retenir l'ammoniaque, n'avait, au reste, aucune odeur; elle était parfaitement limpide. L'ammoniaque a été dosée dans l'appareil dont j'ai fait usage pour déterminer les très-petites quantités de cet alcali contenues dans l'eau de pluie.

Il y avait 300 centimètres cubes d'eau éliminée pendant la dessiccation. De ces 300 centimètres cubes, on a retiré par la dessiccation 100 centimètres cubes, c'est-à-dire le tiers du liquide distillé, dans lequel se trouvait certainement la totalité de l'ammoniaque à l'état caustique, parce qu'on avait ajouté de la potasse dans le ballon faisant office de cucurbite.

Pour titrer, l'on a employé un acide normal équivalent à $0^{gr},0053$ d'ammoniaque.

1°. Cent centimètres cubes d'eau retirés :

Titre de l'acide : avant...	$31^{cc},6$	
après...	11,5	
Différence.....	20,1	éq. à ammoniaque $0^{gr},00337$

ou à $0^{gr},00278$ d'azote.

2°. Cent centimètres cubes d'eau retirée :

Titre de l'acide : avant...	$31^{cc},6$
après...	31,6
Différence.....	0,0

il n'y avait plus d'ammoniaque dans le second produit de la distillation. La ponce sol, après la dessiccation opérée au bain d'eau salée, paraissait sèche; cependant elle contenait encore assez d'humidité pour qu'on ait pu la broyer

sans qu'il se produisît de la poussière. En cet état, elle pesait 926^{gr},65.

Dosage de l'azote dans le sol desséché. — Le dosage a été fait sur la moitié de la matière, c'est-à-dire sur 463^{gr},325, après qu'on eut intimement mêlé les 926^{gr},65. On a fait deux déterminations d'azote, correspondant chacune à 231^{gr},66 de matière, analysés en cinq fois.

Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalaient à 0^{gr},04375 d'azote.

I. Matière..........		46^{gr},33	
		46,33	
		46,33	
		46,33	
		46,34	
		231,66	
Titre de l'acide : avant....	31^{cc},6		
après....	22,7		
Différence.....	8,9	équivalent à azote	0^{gr},0123
II. Matière..........		46^{gr},33	
		46,33	
		46,33	
		46,33	
		46,34	
		231,66	
Titre de l'acide : avant....	31^{cc},6		
après....	22,3		
Différence.....	9,3	équivalent à azote	0^{gr},0129
		azote.	0^{gr},0252
Pour les 463^{gr},33 de matière restant...			0^{gr},0252
Dans la ponce sol................			0^{gr},0504
Dans l'eau qui imbibait la ponce......			0^{gr},0028
Dans le sol......................			0^{gr},0532

Si l'on compare les plantes récoltées aux graines d'où elles sont sorties, on trouve que, pendant les cinq mois de

végétation, elles ont acquis une très-notable proportion d'azote; en effet, il y avait :

	gr
Dans les deux plantes, azote....	0,1165
Dans les deux graines.........	0,0365
Gain en azote...............	0,0800

Les plantes récoltées contenaient donc, à très-peu près, trois fois autant d'azote que les graines; mais si, résumant l'expérience dans son ensemble, on fait intervenir dans la comparaison les huit semences de lupin mises dans le sol, après qu'on eut détruit leur faculté germinative, on en tire cette conséquence, que l'azote acquis provient évidemment de ce que ces semences, en se putréfiant, se sont comportées comme un véritable engrais.

Résumé de la neuvième expérience.

		gr
Dans les plantes récoltées, azote...		0,1165
Dans le sol...................		0,0532
		0,1697
Dans les deux graines, azote.	0,0365 gr	
Dans les huit graines mises comme engrais..........	0,1462	
	0,1827	0,1827
Durant la végétation, perte en azote.......		0,0130

Conclusion. — Les graines mortes, en agissant comme engrais, n'ont pas déterminé l'assimilation de l'azote de l'air pendant la végétation du lupin.

Dans cette expérience, dont la durée a été de cinq mois, l'azote qui a disparu représente à peu près le dixième de celui que contenait l'engrais. Il est extrêmement probable que cet azote est passé à l'état gazeux; du moins je me suis assuré, en lessivant la moitié de la ponce sol qui n'avait pas été soumise à l'analyse, qu'il n'avait pas contribué à la formation d'un azotate alcalin.

J'ai réuni en un tableau les résultats des observations dont je viens de présenter tous les détails :

DÉSIGNATION DES PLANTES.	DURÉE de la végétation.	NOMBRE de graines employées.	POIDS de la semence.	POIDS de la plante récoltée ; sèche.	AZOTE dans les semences.	AZOTE dans la récolte et dans le sol.	GAIN OU PERTE en azote pendant la végétation.
			gr	gr	gr	gr	gr
Haricot nain...............	2 mois.	1 graine.	0,780	1,87	0,0349	0,0340	— 0,0009
Avoine.	2 mois.	10 graines.	0,377	0,54	0,0078	0,0067	— 0,0011
Haricot flageolet..	3 mois.	1 graine.	0,530	0,89	0,0110	0,0189	— 0,0021
Haricot flageolet...........	3 mois.	1 graine.	0,618	1,13	0,0245	0,0226	— 0,0019
Avoine.	2 mois et demi.	4 graines.	0,139	0,44	0,0031	0,0030	— 0,0001
Lupin blanc................	6 semaines.	2 graines.	0,825	1,82	0,0480	0,0483	+ 0,0003
Lupin blanc................	2 mois.	6 graines.	2,202	6,73	0,1282	0,1246	— 0,0036
Lupin blanc................	7 semaines.	2 graines.	0,600	1,95	0,0349	0,0339	— 0,0010
Lupin blanc................	6 semaines.	1 graine.	0,343	1,05	0,0200	0,0204	+ 0,0004
Lupin blanc................	6 semaines.	2 graines.	0,686	1,53	0,0399	0,0397	— 0,0002
Haricot nain...............	2 mois.	1 graine	0,792	2,35	0,0354	0,0360	+ 0,0006
Haricot nain...............	2 mois et demi.	1 graine.	0,665	2,80	0,0298	0,0277	— 0,0021
Cresson alénois............	3 mois et demi.	3 graines.	0,008	0,65	0,0013	0,0013	0,0000
—	Comme engrais.	10 graines.	0,026				
Lupin blanc	5 mois.	2 graines.	0,627	5,76	0,1827	0,1697	— 0,0130
—	Comme engrais.	8 graines.	2,512				

Il ressort, de l'ensemble de ces expériences, que le gaz azote de l'air n'a pas été assimilé pendant la végétation des haricots, de l'avoine, du cresson et des lupins. Dans un autre Mémoire, je rechercherai les conditions dans lesquelles a lieu l'assimilation de cet élément, lorsque les plantes, placées dans un sol stérile, sont cultivées à l'air libre, c'est-à-dire lorsqu'elles se développent sous la double influence des vapeurs ammoniacales et des corpuscules organiques que renferme l'atmosphère.

NOTE SUR LES GROUPEMENTS CRISTALLINS DE L'ARAGONITE, DE LA WITHÉRITE ET DE L'ALSTONITE;

Par M. H. de SENARMONT.

Les mâcles de l'aragonite sont décrites et figurées dans beaucoup de Traités de minéralogie. Mais ces mosaïques cristallines n'ont, la plupart du temps, été étudiées que par les caractères de leur enveloppe extérieure. Or la direction apparente des lignes de suture, l'interruption des stries superficielles, quelques mesures d'angles ne suffisent peut-être pas comme conditions déterminantes pour définir une structure interne plus ou moins compliquée. Ces problèmes de marqueterie géométrique peuvent, en effet, admettre plusieurs solutions; une seule ligne de suture omise ou inobservable en change complétement les données; les mesures d'angles elles-mêmes ne sont pas un critérium plus sûr, car les groupements complexes paraissent se soustraire, jusqu'à un certain point, à l'inflexibilité des règles géométriques; les individus juxtaposés dans ces assortiments n'obéissent plus qu'à peu près aux lois absolues de l'hémitropie; et, si la somme des angles contigus, péchant par excès ou par défaut, n'arrive pas juste à occuper l'espace, la cristallisation y pourvoit par des retranchements ou des remplissages.

L'organisation des cristaux mâclés se révèle, au contraire, tout entière à la lumière polarisée. J'ai eu occasion d'examiner ainsi quelques substances minérales, et, comme la régularité généralement attribuée à cette structure à compartiments m'a paru purement imaginaire, ou au moins accidentelle, j'ai pensé qu'il pouvait être utile de faire connaître le résultat de mes observations, ne fût-ce que pour mettre la réalité à la place de la fiction.

Aragonites. — Dans les mâcles de Bohême, les cristaux simples se juxtaposent, au moins d'un côté, conformément à la loi ordinaire d'hémitropie, par les faces verticales du prisme de 116° 10'. Leur nombre et leurs dimensions relatives paraissent d'ailleurs absolument indéterminés, et les joints qui resteraient ouverts sont remplis par des coins très-effilés composés eux-mêmes de lames infiniment minces, alternativement hémitropes, superposées en retrait l'une sur l'autre. Ces lames, déjà visibles par réflexion à la lumière naturelle, sont surtout parfaitement reconnaissables au microscope polarisant, avec un grossissement de 100 diamètres.

La *fig.* 1, *Pl. I,* représente un cristal de Bohême dessiné à la chambre claire.

Dans les aragonites bacillaires ou spiculaires, la structure intérieure, toute semblable, est encore plus complexe, parce que les pièces de rapport y sont en même temps plus nombreuses et plus petites. Les lames hémitropes, très-minces, se multiplient même et s'entre-croisent souvent de manière à troubler la transparence.

La *fig.* 2 représente la coupe d'une aragonite bacillaire grossie vingt-cinq fois en diamètre, et le diagramme, *fig.* 3, montre le mode de groupement des individus qui la composent.

Un pareil mode de composition par hémitropie se retrouve encore dans les aragonites de Hongrie, et, comme la base de chaque cristal simple est striée parallèlement à sa petite diagonale, la structure intérieure est ici visible-

ment accusée sur la surface par le concours ou la divergence des stries.

Les *fig.* 4, 5 et 6 reproduisent quelques cristaux de Hongrie plus ou moins composés, et l'arrangement représenté par la *fig.* 7 doit être remarqué, parce qu'il se retrouve dans les aragonites de Molina et de Bastennes. L'orientation des individus 1 et 6 est rigoureusement parallèle; 2 et 3 sont respectivement hémitropes sur les deux faces contiguës de 1, et 4 et 5 sur les deux faces contiguës de 6. Les soudures entre 2 et 4, 3 et 5 ne sont pas nettes; elles ressemblent à deux nervures axiales sur lesquelles s'implanteraient, à droite et à gauche, de petites fibres ouvertes en éventail. La direction générale de ces soudures s'éloigne d'ailleurs assez peu de celles des faces g^2, puisqu'elle fait un angle de 31° 55′ avec les plans d'hémitropie sur lesquels ces faces g^2 seraient inclinées de 29° 56′, le déficit angulaire n'exigeant ainsi qu'un faible remplissage.

Les mâcles de Molina se ramènent toutes à ce tyge régulier, plus ou moins modifié par cette circonstance, qu'un, deux, ou trois des six cristaux simples desquels il se compose sont souvent à l'état rudimentaire ou même disparaissent complétement. Il est facile de suivre sur les diagrammes (*fig.* 8, 9, 10, 11, 12, 13) ce mode de groupement dans toutes ses transformations, parce que chaque individu porte partout un même numéro d'ordre qui le caractérise.

L'orientation des cristaux simples et, par conséquent, celle de leurs axes optiques, est d'ailleurs la seule chose qui paraisse déterminée dans ces associations. La direction des joints est, au contraire, essentiellement variable. Ceux qui coïncident réellement avec les plans d'hémitropie sont rectilignes, et même miroitants; les autres sont hérissés de fibres intérieures, souvent entr'ouverts ou souillés de matières étrangères. L'orientation relative des cristaux contigus peut même, dans ce cas extrême, éprouver quelque altération légère, sans pourtant cesser d'être reconnaissable.

J'ai observé plus de soixante cristaux de Molina, et, sauf quelques irrégularités de détail, je n'y ai jamais rencontré un groupement qui ne rentrât dans l'un des modes précédents. Ces irrégularités tiennent à ce que chacun des individus accolés est quelquefois traversé lui-même par des lames hémitropes très-minces. Quand elles s'entre-croisent en très-grand nombre, elles troublent la transparence et forment, en apparence, un lacis confus, encore bien que chacune d'elles soit, en réalité, hémitrope sur quelqu'une de celles qui l'avoisinent, et que le système de lames correspondant à l'orientation du cristal principal ne cesse pas de prédominer.

Quelques cristaux de Molina, et surtout ceux de Bastennes, montrent de plus une structure fibreuse singulière. Des fibres parallèles et de longueur inégale, séparées par de petits canaux vides et irréguliers, sont groupées par faisceaux, les unes normalement aux deux bases hexagonales, les autres normalement aux six faces verticales des prismes, de façon que, quand on brise un pareil cristal, ces faisceaux se séparent, imitant grossièrement huit pyramides opposées par le sommet vers le centre du cristal, et qu'en faisant à diverses hauteurs et dans différentes directions les coupes marquées sur le diagramme *fig.* 14, les tranches détachées ainsi montrent une disposition intérieure représentée par les *fig.* 15, 16, 17, 18.

Or les caractères optiques prouvent que toutes les fibres, soit verticales, soit horizontales, ont leurs axes cristallographiques principaux parallèles. Les prismes rhomboïdaux qui composent ces groupes sont, comme toujours, mâclés par hémitropie, mais tous, et sans exception, verticaux. La direction divergente des divers groupes de fibres n'est donc pas produite par une inversion, et cette structure tient à quelque autre cause qui ne paraît pas facile à découvrir. J'ignore jusqu'à quel point elle se rattache aux faits suivants.

En faisant réagir très-lentement sur ces aragonites un mélange d'eau, d'alcool et d'acide acétique, on arrive, après plusieurs mois, à désagréger toute la masse, à isoler les aiguilles cristallines dont elle se compose, et plusieurs cristaux de Bastennes, traités ainsi, jusqu'à dissolution complète, par quatre ou cinq digestions consécutives, ont fourni une proportion croissante de strontiane, de manière à faire supposer que les aiguilles, successivement dissoutes, n'ont pas la même composition. On a trouvé, par exemple, dans le résidu final, jusqu'à 0,06 de carbonate de strontiane, et à peine 0,002 au commencement de l'opération. Quelques lamelles allongées de gypse, primitivement interposées entre les fibres, sont d'ailleurs restées dans la partie insoluble, qui consistait, au moins pour 0,9, en cristaux microscopiques de quartz bipyramidé transparent. Le reste se composait d'argile rougeâtre.

Withérite. — La withérite se rencontre le plus souvent en dodécaèdres qu'on regarde comme symétriques, et comme formés par des modifications simultanées sur les arêtes horizontales et sur les angles latéraux d'un prisme rhomboïdal droit de 118° 30'.

Ces cristaux sont d'ailleurs plus ou moins opalins, et présentent sur leurs faces des stries souvent interrompues. J'ai taillé vingt-deux plaques dans des cristaux de ce genre différents d'origine, de grosseur et de transparence, et trois plaques dans des cristaux prismatiques terminés par le même dodécaèdre. Tous étaient composés, comme l'indique la *fig.* 19, de six individus qui, l'un par rapport à l'autre, sont hémitropes autour des faces verticales du prisme de 118° 30'; de sorte que les faces des pointements sont, en réalité, de même nature et résultent toutes de modifications sur les angles latéraux.

Chacun des individus est, de plus, traversé par une mul-[illegible]de de lames minces hémitropes, sans que le système [illegible]respond à son orientation spéciale cesse pourtant

de prédominer. C'est la multiplicité de ces lames qui rend quelquefois les cristaux fortement opalins, et produit une certaine confusion des courbes isochromatiques : elles redeviennent cependant observables, dès qu'on taille les plaques suffisamment minces.

Une variété de withérite, provenant de Browley-Hill, a été appelée, par Thomson, *sulfato-carbonate de baryte;* elle se présente en prismes à six faces surmontés d'une pyramide, elle-même à six faces, très-surbaissée, et dont les arêtes sont arrondies : ces cristaux sont composés de la même manière et en outre fibreux autour d'un noyau central, opaque et blanchâtre.

Les axes optiques de la withérite sont assez rapprochés (6 à 8 degrés), et dirigés dans le plan de la petite diagonale.

Alstonite. — Dans l'alstonite, le groupement est encore plus complexe ; mais on l'a trouvé constamment semblable à lui-même dans sept cristaux de grosseur et de transparence assez diverses, *fig.* 20.

La structure générale est évidemment moins régulière même que dans la withérite; une infinité de lames hémitropes troublent fortement la transparence, de sorte qu'à la lumière polarisée parallèle, chacun des secteurs polygonaux montre une coloration moirée, et qu'à la lumière polarisée convergente, les courbes isochromatiques sont un peu confuses. On les distingue néanmoins sur des plaques suffisamment minces, et la structure du groupe composé est manifeste.

Les axes optiques sont ici dirigés dans le plan de la grande diagonale et très-rapprochés. On devait s'y attendre, puisque l'alstonite peut être considérée comme un alliage cristallin d'aragonite et de withérite, et que dans ces espèces minérales isomorphes les axes optiques, avec la même bissectrice, sont ouverts dans deux plans diagonaux rectangulaires.

MÉMOIRE SUR UNE NOUVELLE BOUSSOLE DES TANGENTES;

PAR M. J.-M. GAUGAIN.

Présenté à l'Académie des Sciences, le 24 janvier 1853.

M. Despretz a récemment communiqué à l'Académie des Sciences un travail étendu sur la boussole des tangentes de M. Pouillet. Il résulte de ce travail, que les tangentes trigonométriques des déviations de l'aiguille ne sont pas rigoureusement proportionnelles aux intensités des courants électriques, du moins lorsque le cercle parcouru par le courant n'a pas de très-grandes dimensions; la proportionnalité n'est pas exacte, parce que les résultantes des actions du courant circulaire sur chacun des pôles de l'aiguille ne sont pas tout à fait constantes en grandeur et en direction : quand l'aiguille s'éloigne du méridien magnétique, ses deux pôles s'écartent à la fois du courant circulaire, et les deux résultantes diminuent l'une et l'autre de la même quantité. Cette observation m'a conduit à penser que, si, au lieu de placer le centre de l'aiguille dans le plan du courant, on le plaçait en dehors et à une certaine distance de ce plan, on pourrait rendre les tangentes des déviations sensiblement proportionnelles aux intensités; en effet, dans cette nouvelle disposition, les deux résultantes n'éprouvent plus les mêmes variations quand l'aiguille s'écarte de sa position d'équilibre : l'une de ces résultantes augmente tandis que l'autre diminue, et l'on conçoit la possibilité de compenser leur variation l'une par l'autre, en fixant convenablement la position du centre de l'aiguille.

Guidé par ces considérations, j'ai fait construire par M. Froment une boussole des tangentes qui est disposée de telle manière que le cercle parcouru par le courant peut se mouvoir parallèlement à lui-même et se placer à diverses dis-

tances du centre de l'aiguille; au moyen de cette disposition, j'ai pu déterminer (par une méthode que je décrirai tout à l'heure) quelle est, pour chaque position du cercle, la valeur correspondante de l'*écart* (j'appelle ainsi la différence entre l'intensité véritable et l'intensité mesurée par la tangente de la déviation obtenue). Je suis arrivé aux résultats suivants.

Quand le cercle est d'un petit diamètre et qu'il occupe la position ordinaire, c'est-à-dire que son centre coïncide avec celui de l'aiguille aimantée, la valeur de l'écart est très-notable, quand la déviation est elle-même un peu grande; mais si l'on éloigne le cercle du centre de l'aiguille, on trouve que l'écart correspondant à une déviation déterminée, va en diminuant, à mesure que le cercle s'éloigne de l'aiguille Quand il est arrivé à une certaine distance, l'écart est nul pour toutes les déviations; au delà de cette distance, l'écart reparaît avec un signe contraire, et sa valeur absolue va croissant avec la distance, du moins entre des limites assez étendues. J'ai successivement opéré avec deux cercles différents : l'un d'eux a 214 millimètres de diamètre, l'autre en a 263; j'ai trouvé que pour faire disparaître l'écart, il fallait placer le premier à 54 millimètres, et le second à 66 millimètres du centre de l'aiguille, distances qui sont respectivement égales à fort peu près au quart du diamètre du cercle employé.

Après avoir obtenu ces résultats, j'ai regardé comme certain que l'on pouvait construire une véritable boussole des tangentes avec un cercle de diamètre quelconque, pourvu que ce cercle fût placé à une distance convenable du centre de l'aiguille, et je n'ai plus douté qu'il fût possible de déterminer cette distance en fonction du diamètre, en partant des principes établis par Ampère. N'étant pas assez familier avec l'analyse pour venir à bout moi-même de cette détermination, qui offre quelques difficultés, j'ai eu recours à M. Bravais qui a bien voulu s'occuper de la question, et

5.

qui est parvenu à démontrer le théorème suivant : *Si l'on soumet une aiguille aimantée à l'action d'un courant circulaire placé dans le méridien magnétique, et que le centre de l'aiguille occupe le sommet d'un cône droit ayant pour base le courant circulaire, les tangentes des déviations de l'aiguille sont presque rigoureusement proportionnelles aux intensités, quand la hauteur du cône est égale au quart du diamètre de la base.*

Quand les conditions qui viennent d'être énoncées sont remplies, les écarts qui subsistent sont des quantités tout à fait négligeables, autant du moins qu'on ne suppose pas le rayon du cercle plus petit que trois fois la longueur de l'aiguille; ainsi, quand la longueur magnétique de l'aiguille est de 30 à 35 millimètres, ce qui est à peu près la longueur habituelle, on peut réduire à une vingtaine de centimètres le diamètre du cercle, sans que la limite des écarts dépasse un $\frac{1}{1300}$, quantité très-négligeable dans la pratique; on peut donc construire, d'après le nouveau principe, des boussoles des tangentes qui sont moins volumineuses, plus sensibles et plus exactes que les boussoles employées jusqu'ici.

Le théorème énoncé plus haut permet d'ailleurs de construire des multiplicateurs à tangentes qui peuvent servir à mesurer des courants extrêmement faibles; il résulte, en effet, de ce théorème, que le lieu géométrique de tous les cercles propres à former des boussoles des tangentes est un cône droit dont le sommet est au centre de l'aiguille, et dont il est aisé de déterminer l'angle. Or, si l'on imagine qu'on ait enroulé, suivant la surface de ce cône, un fil métallique couvert de soie, chacun des tours de spire donnera des déviations dont les tangentes pourront mesurer l'intensité du courant, et il est évident que le *multiplicateur conique* formé par la réunion de tous les tours de spire, jouira de la même propriété; j'ai fait exécuter un multiplicateur de cette espèce qui est d'une très-grande sensibilité.

Je vais maintenant exposer la méthode expérimentale que j'ai employée pour arriver aux résultats que je viens de faire connaître; j'ai remplacé le large ruban de cuivre qui forme le cercle des boussoles des tangentes ordinaires par quatre fils de cuivre couverts de soie, et ayant environ 1 millimètre de diamètre; j'ai fait passer le courant d'une pile constante, tantôt dans un seul de ces fils, tantôt dans le circuit formé par les quatre fils accouplés bout à bout, et j'ai comparé entre elles les tangentes des déviations obtenues avec le circuit simple et avec le circuit quadruple. Il est bien clair que si les quatre fils exercent séparément des actions égales sur l'aiguille, le courant qui les parcourt successivement produit une action quadruple de celle qui est exercée par un seul circuit, et il suffit, pour contrôler les indications de l'instrument, de rechercher si les tangentes des déviations sont entre elles dans le rapport de 4 à 1, et, si elles ne sont pas dans ce rapport, de calculer de quelle quantité elles s'en écartent.

Pour que cette méthode conduise à des résultats exacts, il est indispensable de disposer les quatre fils de manière que leurs actions sur l'aiguille soient parfaitement égales entre elles. Je crois avoir atteint complétement ce résultat, au moyen de la disposition que voici : Les quatre fils ont été roulés en hélices de même pas et de même diamètre autour d'un fil isolé de 2 millimètres environ (destiné seulement à servir de noyau), et le toron formé par le système des quatre hélices a été enroulé sur une gorge de poulie circulaire; chacun des courants héliçoïdaux pouvant être considéré comme équivalent à un courant circulaire dirigé suivant la circonférence qui sert d'axe commun aux hélices, il est clair que les quatre courants doivent exercer des actions égales sur l'aiguille; j'ai d'ailleurs constaté, par expérience, cette égalité d'action.

Pour que l'intensité du courant soit invariable, il faut

que la résistance totale du circuit reste la même, quand on fait agir les quatre hélices sur l'aiguille aimantée, et quand on n'en fait agir qu'une seule; dans ce dernier cas, il est donc nécessaire d'introduire dans le circuit un *fil de compensation* dont la résistance soit égale à celle des trois hélices qui sont alors exclues; j'ai déterminé, par expérience et avec un très-grand soin, la longueur de ce fil.

Je me suis exclusivement servi, dans toutes mes expériences, de la pile de Daniell, et j'ai pris toutes les précautions que M. Despretz recommande pour rendre cette pile aussi constante que possible; mais, comme toutes ces précautions ne suffisent pas encore pour obtenir une constance absolue, j'ai eu soin de multiplier et de croiser les observations, de manière à compenser les petites variations inévitables de la pile. Pour déterminer l'écart correspondant à une position donnée du cercle et à une déviation donnée de l'aiguille, j'ai constamment observé :

1°. La déviation à droite.. 2°. La déviation à gauche.	Sous l'action d'une seule hélice.
3°. La déviation à gauche 4°. La déviation à droite.. 5°. La déviation à gauche. 6°. La déviation à droite..	Sous l'action des quatre hélices.
7°. La déviation à droite.. 8°. La déviation à gauche.	Sous l'action d'une seule hélice.

Puis j'ai comparé la moyenne des quatre déviations obtenues avec une seule hélice, à la moyenne des quatre déviations obtenues avec les quatre hélices.

Explication des figures.

La *fig.* 1 représente la boussole qui a servi à découvrir le cipe d'électrodynamique énoncé dans le texte; le cercle *ab*,

qui porte une quadruple hélice, peut se mouvoir parallèlement à lui-même, en glissant dans la coulisse *gh*.

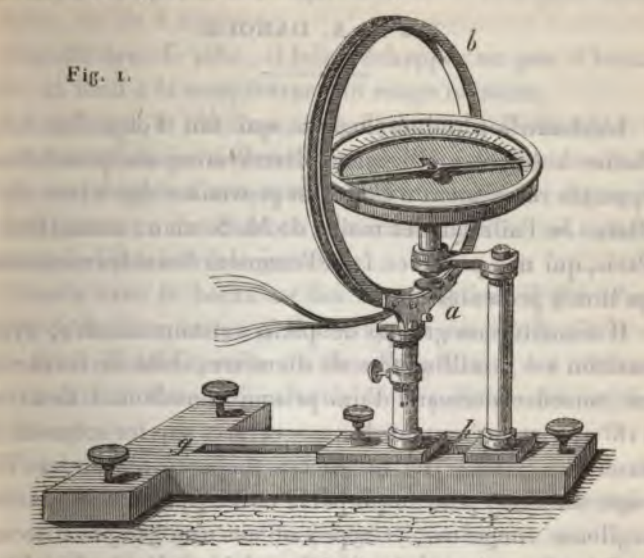


Fig. 1.

La *fig.* 2 représente un multiplicateur conique ; pour transformer ce multiplicateur en une simple boussole de tangentes, il suffit d'enlever le cône *cd* et de le remplacer par le cercle *ef* dont la gorge ne renferme qu'un seul fil enroulé circulairement.



Fig. 2.

NOTICE SUR LA DESCLOIZITE, NOUVELLE ESPÈCE MINÉRALE;

PAR M. A. DAMOUR.

L'échantillon minéralogique qui fait l'objet de cette Notice a été recueilli parmi divers minerais plombifères apportés récemment à Paris, et provenant des mines de la Plata. Je l'ai reçu des mains de M. Sæman, naturaliste à Paris, qui m'a prié d'en faire l'examen. Voici les caractères qu'il m'a présentés :

Il constitue un groupe de petits cristaux accolés, ayant environ 1 à 2 millimètres de diamètre, dont la forme est un octaèdre dérivant d'un prisme rhomboïdal droit de 116° 25′, et présentant des troncatures sur les arêtes de la base. Ces cristaux ne m'ont laissé apercevoir aucun clivage. Ils sont, pour la plupart, enveloppés d'une matière argileuse rougeâtre, et reposent sur une gangue siliceuse et ferrugineuse; on les voit aussi associés à du plomb phosphaté brun, en prismes hexaèdres aciculaires.

Lorsqu'on observe ces cristaux à la lumière réfléchie, on remarque qu'ils sont doués d'un vif éclat : leur couleur, en général, est le noir foncé; quelques-uns cependant, et surtout les plus petits, montrent une teinte olive avec un éclat bronzé chatoyant. Vus par transparence, ils laissent apercevoir aussi, mais sur le bord des arêtes seulement, une teinte brune tirant sur le rouge. Dans sa cassure, le minéral montre des zones diversement colorées, et qui varient entre le jaune de paille, le brun-rougeâtre et le noir. Les parties centrales de la masse offrent des teintes claires : les couleurs noire et brune sont réparties aux extrémités. Sa poussière présente une teinte brune peu foncée.

Les faces des cristaux, quoique miroitantes, sont presque toutes striées, rugueuses, et montrent çà et là de nombreuses vacuoles.

Ce minéral raye le calcaire : il est rayé par la fluorine.

Sa densité, prise à la température de + 15 degrés centigrades, est de 5,839.

Chauffé dans le tube, il laisse échapper un peu d'humidité, et fond à la température du rouge naissant.

Chauffé sur le charbon, à la flamme du chalumeau, il fond, se réduit partiellement en globules de plomb métallique enveloppés d'une matière noire scoriacée. Après le refroidissement du charbon, la masse fondue se montre entourée d'une auréole jaune.

Fondu avec le borax au feu de réduction, il donne un verre de couleur verte : si l'on y ajoute un peu de nitre, et que l'on chauffe ensuite au feu d'oxydation, on obtient une teinte violette qui caractérise la présence des oxydes de manganèse.

Fondu avec le sel de phosphore, il donne au feu de réduction un verre d'une belle teinte de vert d'émeraude, qui devient orangée au feu d'oxydation.

Il se dissout à froid dans l'acide azotique étendu de six fois son volume d'eau, et laisse un résidu d'oxyde brun de manganèse mêlé d'une quantité variable de sable siliceux provenant de la gangue. La dissolution est incolore. L'acide sulfurique, ajouté à cette dissolution, donne un précipité immédiat de sulfate plombique.

J'ai fait deux analyses de ce minéral : la faible quantité de matière mise à ma disposition ne m'a permis d'opérer, chaque fois, que sur 5 décigrammes.

Le minéral, réduit en poudre fine et séché à + 80 degrés centigrades, a été dissous à froid dans l'acide azotique étendu de cinq à six fois son volume d'eau. Après une digestion qui a duré vingt-quatre heures, la liqueur acide a été filtrée et a laissé un résidu brun d'oxyde de manganèse et de matières siliceuses. On a séparé, par l'acide chlorhydrique, l'oxyde de manganèse du résidu siliceux.

La liqueur acide filtrée a été traitée par l'azotate argen-

tique, qui a donné lieu à un faible dépôt de chlorure argentique, à l'aide duquel on a déterminé le chlore contenu dans le minéral.

Le nitrate argentique, mis en excès, a été précipité par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. La liqueur éclaircie et séparée du chlorure argentique a été évaporée à siccité dans une capsule en porcelaine. On a versé de l'acide chlorhydrique sur le résidu, et l'on a évaporé de nouveau à une température de 70 à 75 degrés pour chasser l'excès d'acide. On a repris le résidu par de l'alcool faible contenant quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Il est resté un dépôt abondant de chlorure plombique, qu'on a lavé avec de l'alcool faible et qu'on a recueilli sur un filtre (A).

La liqueur filtrée présentait une teinte vert-bleuâtre : l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré y a fait naître un dépôt très-peu volumineux de sulfure de cuivre. Ce sulfure, recueilli sur un filtre, a été décomposé par l'acide azotique, et le cuivre dosé à l'état d'oxyde cuivrique.

La liqueur acide séparée du sulfure de cuivre avait alors une belle teinte bleu de ciel, indiquant la présence d'un sel de vanadium. Après avoir chassé par la chaleur l'acide sulfhydrique en excès, on a fait évaporer cette liqueur à siccité dans une capsule de porcelaine, en y ajoutant, par intervalles, quelques gouttes d'acide azotique. Le résidu de l'évaporation, formé en grande partie d'acide vanadique, avait à peu près la couleur de l'hydrate ferrique. On l'a chauffé à environ 300 degrés ; puis, après l'avoir pesé, on l'a traité par une lessive chaude de potasse caustique. L'acide vanadique s'est dissous en presque totalité : il est resté un résidu brun, floconneux, composé essentiellement d'oxydes de manganèse et de fer, retenant encore un peu d'acide vanadique. On a lavé ces oxydes et on les a recueillis sur un filtre (B).

La liqueur alcaline renfermant le vanadiate potassique a été concentrée par l'évaporation et exposée à l'air pendant

vingt-quatre heures. Traitée alors par l'eau froide, elle a abandonné un faible dépôt blanc. Ce dépôt était essentiellement formé de carbonate zincique, retenant encore un peu d'acide vanadique.

Le vanadiate potassique, séparé du carbonate zincique, formait une dissolution incolore qu'on a concentrée par l'évaporation. On y a ajouté ensuite des cristaux de nitrate ammonique jusqu'à complète saturation. Par suite de la double décomposition qui s'est opérée entre les sels, il s'est formé, dans l'espace de quelques heures, un précipité grenu, parfaitement blanc, qui consistait en vanadiate ammonique mêlé de quelques cristaux de nitrate potassique. Au bout de vingt-quatre heures, on a décanté la liqueur éclaircie, et l'on a lavé le dépôt avec une solution aqueuse de nitrate ammonique, à laquelle on avait ajouté quelques gouttes d'ammoniaque caustique : on a terminé le lavage par de l'eau ammoniacale alcoolisée, puis on a fait sécher et chauffer avec précaution le vanadiate ammonique à une température de 300 à 400 degrés, pour en obtenir la décomposition et la transformation en acide vanadique; on a ensuite pesé cet acide.

L'acide vanadique obtenu par ce procédé m'a paru être pur : sa couleur rappelle assez bien celle de l'oxyde ferrique. Traité par une lessive de potasse caustique, il s'est dissous rapidement en laissant toutefois quelques flocons d'une matière noir-verdâtre, en si faible proportion, que je n'ai pu en déterminer le poids.

Les oxydes de fer et de manganèse précédemment recueillis (B) ont été pesés et dissous dans l'acide sulfurique. On a évaporé la dissolution, et l'on a calciné les sulfates à la température du rouge sombre. On a repris par l'eau, qui a dissous le sulfate de manganèse en abandonnant un dépôt brun-rougeâtre. Je présumais que ce résidu était uniquement formé de sous-sulfate ferrique; mais, en l'exposant à la calcination dans une capsule de platine, je m'aperçus

qu'il fondait avec facilité, et je reconnus bientôt qu'il renfermait de l'acide vanadique; je séparai cet acide de l'oxyde de fer en les fondant tous deux avec un mélange de nitrate et de carbonate de potasse : la masse fondue, reprise par l'eau chaude, a laissé de l'oxyde de fer insoluble.

La dissolution du sulfate manganeux a été évaporée à siccité. Le résidu de l'évaporation, chauffé au rouge et pesé, a servi à déterminer la proportion d'oxyde manganeux.

Le chlorure plombique obtenu en premier lieu (A) a été dissous dans l'eau. On a ajouté de l'acide sulfurique à la liqueur, et l'on a évaporé à siccité. Il s'est formé du sulfate plombique, dont le poids a servi à évaluer la quantité d'oxyde plombique contenue dans le minéral.

On a dosé l'eau en chauffant au rouge $0^{gr},5000$ de minéral, et en déterminant la perte que cette calcination lui a fait éprouver.

La moyenne de deux analyses donne les nombres suivants:

		Oxygène.	Rapports.
Acide vanadique	0,2246	0,0582	3
Oxyde plombique..........	0,5470	0,0392	2
Oxyde zincique............	0,0204		
Oxyde cuivrique...........	0,0090		
Oxyde ferrique............	0,0150		
Oxyde manganeux.........	0,0532		
Eau......................	0,0220		
Chlore....................	0,0032		
Oxyde manganiq. insoluble dans l'acide azotique..........	0,0600		
Sable siliceux.............	0,0344		
	0,9888		

Au premier aspect, ces nombres semblent indiquer une composition assez compliquée; mais si l'on se rappelle les caractères que présente l'échantillon soumis à l'analyse,

on est amené sans peine à considérer l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de cuivre, et probablement aussi l'oxyde de zinc, comme constituant un mélange accidentel dans le minéral, plutôt qu'une véritable combinaison.

En effet, les différentes zones de coloration qu'on observe dans la masse, et jusque dans les cristaux de cette substance, autorisent à présumer que les oxydes que je viens de nommer jouent le rôle de matières colorantes interposées parmi les molécules cristallines. La faible proportion d'eau que le minéral dégage par l'effet de la calcination, annonce aussi la présence d'un hydrate ferrique ou manganique; enfin, les vacuoles, les stries qui apparaissent sur les faces des cristaux, donnent à croire que la substance a été gênée, dans sa cristallisation, par la présence de matières étrangères qu'elle a pu englober ainsi : c'est un fait, du reste, qui se produit assez fréquemment pendant la cristallisation des sels et parmi les espèces même les mieux définies. Mettant donc à l'écart ces matières, que je considère comme accessoires, je suis amené à voir, dans le minéral ci-dessus décrit, une simple combinaison d'oxyde plombique et d'acide vanadique dont les quantités d'oxygène seraient entre elles dans le rapport de 2 : 3, et qu'on pourrait alors représenter par la formule

$$2\,PbO,\ VO^3.$$

Le calcul donne :

		En 10 000es.
2 PbO.........	2789,290	0,7068
VO^3.........	1156,892	0,2932
	3946,182	1,0000

Parmi les composés d'oxyde de plomb et d'oxyde vanadique déjà connus, aucun ne montre la forme cristalline que nous avons observée sur le minéral qui vient d'être décrit : leur composition en diffère aussi notablement. Celui qui vient de Zimapan, au Mexique, n'a été trouvé

qu'en masse cristalline sans forme déterminable. M. Berzelius, qui en a fait l'analyse, lui assigne pour formule

$$\text{Pb Cl} + \dot{\text{P}}\text{b}^2 + \dot{\text{P}}\text{b}^3 \ddot{\text{V}}.$$

Le plomb vanadiaté de Wanlockhead se montre en concrétions de couleur rouge brique, ou en prismes hexaèdres jaune de miel, ressemblant au plomb phosphaté. Il contient, d'après l'analyse de M. Thomson :

Acide vanadique.....	0,2344
Oxyde plombique...	0,6633
Oxyde zincique.....	0,0951
Oxyde de fer.......	0,0016
	0,9944

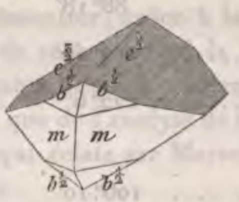
Les autres vanadiates de plomb en masses concrétionnées, tels que la *dechenite* et la substance dont j'ai donné la description et l'analyse (*Annales des Mines*, 3e série, tome XI, page 161), ne sauraient être rapportées, ni par leurs caractères physiques, ni par leur composition, au minéral que je viens de faire connaître. Je crois donc que ce dernier doit occuper une place distincte dans la classification des espèces, et je propose de lui donner le nom de *descloizite*, comme hommage à mon collaborateur et mon ami, M. Descloizeaux, dont les travaux cristallographiques sont justement appréciés et favorablement accueillis par les minéralogistes.

NOTE SUR LA FORME CRISTALLINE D'UN NOUVEAU VANADIATE DE PLOMB ;

Par M. DESCLOIZEAUX.

L'intéressant minéral auquel M. Damour a bien voulu donner mon nom, et dont il vient de décrire les caractères et la composition, offre une incompatibilité complète de formes avec les vanadiates de plomb déjà connus.

Le caractère général des cristaux de *descloizite* est, en effet, celui d'un octaèdre rhomboïdal, portant de doubles troncatures sur quatre de ses angles solides, et tout à fait analogue, par conséquent, à certains cristaux de *libéthénite;* le vanadiate de plomb de Wanlockhead appartient, au contraire, au prisme hexagonal régulier, et l'on annonce que la *dechenite* possède un clivage rhomboédrique. La figure ci-jointe représente l'aspect et les modifications de la majorité des cristaux de l'échantillon remis par M. Sæman à M. Damour.



Les faces $b^{\frac{1}{2}}$ étant toujours les plus unies et les plus miroitantes, ce sont leurs incidences qui m'ont fourni les éléments nécessaires pour déterminer les dimensions de la forme primitive, dont les faces latérales, *m*, font zone avec deux faces $b^{\frac{1}{2}}$ opposées.

Ces faces *m* sont encore assez miroitantes; mais elles sont beaucoup moins unies que les faces $b^{\frac{1}{2}}$; elles offrent, comme cela se voit aussi sur la plupart des minéraux cristallisant en octaèdres rhomboïdaux, des cavités et des dentelures provenant de ce que les cristaux perceptibles à nos yeux sont très-souvent le résultat du groupement de cristaux beaucoup plus petits, dont les axes ne sont pas parfaitement parallèles entre eux.

Quant aux faces indiquées $e^{\frac{3}{2}}$, elles sont tellement cannelées parallèlement à leur arête d'intersection, qu'il est impossible de prendre leurs incidences avec quelque exactitude, et que le signe qui les représente pourrait tout aussi bien être $e^{\frac{4}{3}}$.

Voici la comparaison des angles mesurés avec les angles calculés. Les dimensions du prisme sont : un côté de la base est à la hauteur $b : h :: 1000 : 705,15$.

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm	116° 25′	116° 30′
$mb^{\frac{1}{2}}$	147° 35′	moy. 147° 34′
$b^{\frac{1}{2}}\, b^{\frac{1}{2}}$ adjacent..............	127° 10′	127° 10′
$b^{\frac{1}{2}}\, b^{\frac{1}{2}}$ sur m.	115° 10′	115° 10′
$b^{\frac{1}{2}}\, b^{\frac{1}{2}}$ sur $e^{\frac{3}{2}}$............	88° 18′	
$me^{\frac{3}{2}}$....................	104° 46′	Entre 102° et 106°
$e^{\frac{3}{2}}\, e^{\frac{3}{2}}$....................	122° 6′	Entre 113° et 123°

ou bien :

$me^{\frac{4}{3}}$..................	106° 10′
$e^{\frac{4}{3}}\, e^{\frac{4}{3}}$	116° 13′

L'angle des faces latérales de la forme primitive est assez voisin de l'angle correspondant du plomb carbonaté ; mais là s'arrête l'analogie, car les dimensions des deux minéraux sont très-différentes ; et la seule modification qui dans le plomb carbonaté se rapprocherait des faces $b^{\frac{1}{2}}$ de la *descloizite*, serait une facette avec le signe compliqué $b^{\frac{5}{11}}$, qui donnerait :

$mb^{\frac{5}{11}}$.....................	146° 47′
$b^{\frac{5}{11}}\, b^{\frac{5}{11}}$ adjacent...........	128° 20′
$b^{\frac{5}{11}}\, b^{\frac{5}{11}}$ sur m.............	113° 33′
$b^{\frac{5}{11}}\, b^{\frac{5}{11}}$ sur $e^{\frac{3}{2}}$............	88° 52′

Il n'est donc pas possible d'établir l'isomorphisme entre la *descloizite*, vanadiate de composition simple, et aucun autre sel de plomb connu jusqu'ici.

MÉMOIRE SUR L'ANALYSE CHIMIQUE DE L'EAU DE PLUIE ;

Par M. MARTIN.

Les nombreux travaux analytiques sur l'eau de pluie dus à plusieurs chimistes, et surtout le Rapport si remarquable de M. Arago sur un Mémoire de M. Barral, m'ayant démontré toute l'importance de pareilles recherches, j'ai pensé qu'une série d'analyses d'eau pluviale faites à Marseille pourrait démontrer, grâce à la position géographique particulière de cette ville, si la présence de certains corps dans ces eaux est un fait constant ou accidentel. Il ne sera question ici que de l'analyse de l'eau tombée pendant le violent orage qui éclata sur Marseille dans la matinée du 27 mai dernier.

Elle a été faite sur 14 litres environ.

Je dois à l'obligeance de M. Valz, qui a bien voulu mettre à ma disposition l'eau tombée dans l'udomètre de l'observatoire qu'il dirige avec tant de succès, d'avoir pu faire ce travail. N'ayant à ma disposition que des vases en verre ou en porcelaine, j'ai dû, par la même raison donnée par M. Barral dans son deuxième Mémoire, me borner à la détermination de l'iode, du chlore, de l'ammoniaque et de l'acide nitrique.

Avant de décrire mes analyses, je dirai un mot sur les principaux réactifs que j'ai employés.

1°. L'eau distillée avait été faite de la manière suivante : l'alambic donnant 12 litres d'eau distillée à chaque opération, je recueillais, pour mes analyses, à partir du cinquième jusqu'au neuvième.

2°. La potasse caustique provenait du bitartrate de potasse, cristallisé plusieurs fois, calciné ensuite dans une capsule en porcelaine et rendu caustique par de la chaux pure.

3°. L'acide chlorhydrique avait été préparé en attaquant du sel marin ayant cristallisé deux fois par de l'acide sulfurique distillé avec toutes les précautions indiquées pour l'avoir pur.

Recherche de l'iode.

J'ai fait évaporer à siccité, au bain-marie et dans une capsule en porcelaine, 4 kilogrammes d'eau auxquels j'avais préalablement ajouté 1 gramme environ de carbonate de soude pur.

J'ai repris le résidu par 20 centimètres cubes d'eau, volume que j'ai divisé en deux parties égales, dont chacune a été mise dans un verre à expériences n° I et n° II.

A côté du n° I j'ai placé un verre n° III contenant dans 10 centimètres cubes d'eau $0^{gr},00005$ d'iode sous forme d'iodure de potassium.

J'ai ajouté à chacun d'eux quelques gouttes d'une dissolution récente d'amidon, deux gouttes d'acide nitrique étendu et une goutte d'acide chlorhydrique étendu. Le n° III a pris une teinte bleue très-sensible, et le n° I n'a pas pris la moindre coloration.

J'ai placé à côté du verre n° II un autre verre n° IV, contenant, comme le n° III, $0^{gr},00005$ d'iode.

J'ai encore ajouté à chacun d'eux quelques gouttes de la même dissolution d'amidon, et trois à quatre gouttes d'une dissolution récente et étendue de chlore. Le n° IV a pris une teinte bleue plus prononcée encore que dans l'expérience précédente, le n° II n'a pas varié de couleur.

Je conclus de ces deux expériences que cette eau ne contenait pas d'iode ni libre ni combiné, du moins en quantité appréciable.

Dosage du chlore.

Un simple essai préliminaire m'ayant accusé la présence du chlore, même dans 100 centimètres cubes d'eau, j'en ai

pris 3 kilogrammes que j'ai évaporés dans un ballon bien lavé avec de l'eau aiguisée par de l'acide nitrique parfaitement exempt de chlore et d'acide chlorhydrique. J'y ai ajouté 1 gramme environ de carbonate de soude pur. L'évaporation à siccité s'est faite à un feu très-doux. J'ai repris le résidu par 50 centimètres cubes d'eau, lavé le ballon par 50 autres centimètres cubes; le tout placé dans une capsule en porcelaine a été de nouveau évaporé à siccité, desséché ensuite à 40 degrés pendant une heure, à 120 degrés pendant deux heures, enfin maintenu au rouge sombre pendant une demi-heure pour détruire toutes les matières organiques. Le résidu a été dissous dans 50 centimètres cubes d'eau; j'ai filtré, lavé la capsule et le filtre par 50 autres centimètres cubes, et fait un troisième et semblable lavage; j'avais ainsi un volume de 150 centimètres cubes.

J'en ai mis 50 dans un flacon d'essayeur, en ayant soin d'aciduler le liquide amené à un volume de 100 centimètres cubes par de l'acide nitrique. La détermination du chlore a été faite au moyen d'une liqueur titrée de nitrate d'argent, contenant dans 500 centimètres cubes $3^{gr},048$ d'argent fin, telle, par conséquent, que chaque centimètre cube de cette liqueur correspondait à $0^{gr},001$ de chlore; et en employant une burette donnant dix-sept gouttes par centimètre cube, je pouvais ainsi déterminer le chlore avec une approximation de $\frac{1}{17}$ de $0^{gr},001$. Il a fallu en employer 4 centimètres cubes et cinq gouttes. La dernière goutte a eu un résultat douteux; je la fais cependant entrer en compte; on verra tout à l'heure pourquoi. L'expérience a duré trois jours.

J'ai pris ensuite les 100 autres centimètres cubes que j'ai acidulés aussi par l'acide nitrique. Il a fallu employer 8 centimètres cubes et onze gouttes de liqueur argentique. L'expérience a duré cinquante heures. Inutile de dire que j'avais soin de tenir mes flacons dans l'obscurité. Ces analyses accusent donc $0^{gr},004$ et $\frac{5}{17}$, c'est-à-dire $0^{gr},00429$ de

chlore, ou $0^{gr},00706$ de chlorure de sodium par kilogramme d'eau.

Cette quantité de chlore est de beaucoup supérieure, même à la proportion la plus élevée, $0^{gr},00388$ par litre, trouvée par M. Barral pour le mois de juillet 1852.

Voici, je crois, la cause de cette grande différence : c'est que l'eau que j'ai analysée est tombée par un vent violent du sud.

Dosage de l'ammoniaque.

Vu la grande masse de liquide dans laquelle j'avais à déterminer de très-faibles quantités d'ammoniaque, je ne pouvais suivre d'autre méthode que celle que M. Boussingault vient d'employer avec tant de bonheur pour doser cet alcali dans les eaux courantes. J'ai donc fait une liqueur normale d'acide sulfurique, telle que chaque centimètre cube contînt $0^{gr},005$ de SO^3, quantité d'acide qui correspond à $0^{gr},00325$ d'ammoniaque d'après la formule NH^4O.

J'ai fait ensuite une autre liqueur normale d'alcali, et au lieu de prendre, comme on le fait ordinairement, une dissolution de chaux dans le sucre, j'ai donné la préférence à l'ammoniaque elle-même.

Cette liqueur normale était telle, que pour neutraliser 10 centimètres cubes de la liqueur sulfurique, il fallait 382 divisions de la liqueur alcaline mesurée dans une burette donnant le $\frac{1}{10}$ du centimètre cube.

L'opération du titrage répétée trois fois avait donné les résultats suivants :

1°. 382 divisions ; 2°. 383 ; 3°. 382.

J'ai adopté 382 divisions ; ce qui donne pour la quantité d'alcali des 382 divisions $0^{gr},0325$, et $0^{gr},000085$ par division.

Avant de procéder à la détermination directe de l'ammoniaque, j'ai voulu vérifier, non pas la méthode, car le

savant qui l'a donnée en garantit suffisamment l'exactitude, mais ma manière même de faire. Pour cela j'ai pris un peu plus de trois litres d'eau distillée, que j'ai mise dans le ballon même que je destinais à mes expériences. J'ai fait bouillir doucement pendant un quart d'heure; après complet refroidissement j'ai ajouté à cette eau 100 divisions de la liqueur normale alcaline, c'est-à-dire $0^{gr},0085$ de NH^4O et 5 centimètres cubes de potasse. Après avoir obtenu 150 centimètres cubes de produit distillé dans un vase où j'avais mis 10 centimètres cubes de liqueur sulfurique, il a fallu pour la neutralisation de l'acide 334 divisions de la liqueur normale alcaline.

La distillation continuant toujours, j'ai eu 150 nouveaux centimètres cubes de produit, auquel j'ai ajouté 10 centimètres cubes de liqueur sulfurique. La neutralisation a exigé 331 divisions de liqueur alcaline. Laissant toujours marcher la distillation, j'ai pris encore 150 centimètres cubes de produit additionné de 10 centimètres cubes de liqueur acide. La neutralisation a exigé 381 divisions de liqueur alcaline. L'ammoniaque ajoutée à l'eau avait donc été entraînée en totalité dans les 300 premiers centimètres cubes, et j'ai obtenu les 0,99 de l'alcali employé.

J'ai pris alors 3 kilogrammes d'eau de pluie qui ont été mis dans le ballon avec 5 centimètres cubes de potasse. La distillation commençant, j'en fais tomber le produit dans un vase où se trouvent 5 centimètres cubes de liqueur sulfurique jusqu'à avoir un volume de 150 centimètres cubes. Je remplace ce vase par un autre où j'ai versé aussi 5 centimètres cubes de liqueur sulfurique, et dans lequel je recueille 150 nouveaux centimètres cubes. J'en fais de même une troisième fois. J'aurais dû, si le produit distillé n'avait pas contenu d'ammoniaque, employer pour la neutralisation de l'acide trois fois 191 divisions de liqueur normale alcaline. Je n'ai mis que 129 divisions au premier vase, 143 au second et 189 au troisième. La différence est de

110 divisions à peu près de liqueur alcaline qui n'ont pas été employées. Ce nombre correspond à 0gr,00935 d'ammoniaque pour les 3 kilogrammes d'eau, ou 0gr,003116 pour 1 kilogramme.

Je place dans le ballon 3 autres kilogrammes d'eau auxquels j'ajoute 5 centimètres cubes de potasse, et je procède a la distillation.

Comme précédemment, je continue l'opération jusqu'à avoir 450 centimètres cubes de produit distillé que je reçois en trois parties égales dans trois vases, dans chacun desquels j'ai mis préalablement 5 centimètres cubes de liqueur sulfurique.

J'ai ajouté à chacun des trois vases, au premier 126 divisions, au deuxième 152, au troisième 184 de liqueur alcaline. La somme des différences est 111 divisions de liqueur alcaline, correspondant à 0gr,0095 d'ammoniaque; cette quantité donne 0gr,00317 d'ammoniaque par kilogramme d'eau. La moyenne de ces deux résultats est de 0gr,003144 d'ammoniaque par kilogramme.

Dosage de l'acide nitrique.

Étant sûr de n'avoir pas introduit la moindre quantité d'acide nitrique dans l'eau qui m'avait servi à doser l'ammoniaque, j'ai rapproché ce liquide dans le ballon même jusqu'à un demi-litre. A ce moment j'ai continué l'évaporation dans une capsule en porcelaine jusqu'à siccité au bain-marie; j'ai ensuite maintenu la capsule à 110 degrés pendant une heure, et à 120 degrés pendant deux heures, enfin à la chaleur rouge sombre pendant une demi-heure pour détruire toute matière organique. Le résidu obtenu a été dissous dans 60 centimètres cubes d'eau, dissolution qui devait contenir tout l'acide nitrique des 6 kilogrammes d'eau, et que j'appellerai A. Cette dissolution obtenue, j'en ai préparé une autre de permanganate de potasse, telle

qu'il en fallait en moyenne 217 divisions pour perchlorurer $0^{gr},100$ de fer.

Deux essais faits dans toutes les conditions exigées pour l'analyse des nitrates, et dans chacun desquels je mettais $0^{gr},005$ d'acide nitrique au moyen d'une dissolution de $0^{gr},187$ de nitrate de potasse dans 100 centimètres cubes d'eau, n'exigeaient plus pour la perchloruration que 184 divisions de liqueur permanganique. Donc 33 divisions de cette dernière liqueur représentaient $0^{gr},005$ d'acide nitrique.

Cela fait, je dissous comme à l'ordinaire $0^{gr},100$ de fer dans l'acide chlorhydrique, j'ajoute ensuite 10 centimètres cubes de A représentant 1 kilogramme d'eau. La perchloruration a exigé 218 divisions de liqueur permanganique.

Un second essai fait en employant 20 centimètres cubes de A a exigé 215 divisions de permanganate.

Un troisième essai fait en employant le reste de la dissolution A, c'est-à-dire 30 centimètres cubes représentant 3 kilogrammes d'eau, a exigé pour la perchloruration 217 divisions.

Quant à ces résultats, vu qu'ils sont en contradiction absolue avec ce qu'on connaît jusqu'à présent, je donne purement et simplement ce que j'ai observé; libre à chacun de les interpréter à sa manière. Pour ce qui me regarde, je suis très-porté à croire que l'acide nitrique ne se trouvait pas dans l'eau que j'ai analysée, du moins en quantité sensiblement appréciable.

On m'a fait observer que l'acide nitrique aurait pu disparaître pendant la calcination au rouge sombre par la combustion de la petite quantité de matière organique que je voulais détruire.

Pour lever ce doute, j'ai fait évaporer quatre litres d'une eau qui contient une quantité très-notable de matière organique de manière à avoir 100 centimètres cubes.

J'ai filtré alors et divisé le liquide en deux portions A et B. J'ai ajouté à B seulement $0^{gr},005$ d'acide nitrique, et j'ai continué l'évaporation comme précédemment. A m'a donné $0^{gr},0015$ d'acide nitrique, et B $0^{gr},0063$.

D'ailleurs, comme je me propose de faire l'analyse de l'eau de pluie qui tombe chaque mois, je ne tarderai pas à vérifier si ce résultat est un fait constant pour une pluie tombée par un vent de mer, ou s'il doit être attribué à une erreur d'analyse.

Résumé.

En suivant, comme je l'ai dit, dans l'analyse de cette eau les méthodes ordinaires, je n'ai cherché qu'à déterminer quatre corps seulement, l'iode, le chlore, l'ammoniaque et l'acide nitrique.

En agissant par comparaison avec une liqueur contenant une quantité d'iode très-petite, je n'ai pas eu le moindre indice de la présence de ce corps dans l'eau ; la détermination du chlore, faite par la méthode des volumes, a donné $0^{gr},00429$ de chlore correspondant à $0^{gr},00706$ de sel marin, quantité de beaucoup supérieure à celles trouvées jusqu'ici.

Le dosage de l'ammoniaque fait par la méthode dont M. Boussingault vient d'enrichir l'analyse chimique donne $0^{gr},003144$ par kilogramme d'eau.

Quant à l'acide nitrique, malgré les soins les plus minutieux que j'ai mis à son dosage, il ne m'a pas même été permis d'en découvrir des traces.

Des analyses que je ferai encore mettront ce résultat au rang d'un fait constant pour une pluie tombée par un vent de mer ou sur le compte d'une erreur. Je désirerais bien cependant qu'une main plus habile voulût se charger d'un pareil travail trop au-dessus de mes forces, et, pourquoi ne l'avouerais-je pas, trop au-dessus aussi de mes ressources.

ACTION

De l'acide carbonique sur la quinine et la cinchonine; formation de carbonate de quinine cristallisé;

Par M. LANGLOIS.

Nous avons fait arriver un courant de gaz acide carbonique sur de la quinine et de la cinchonine récemment précipitées et délayées dans de l'eau. L'action prolongée du gaz carbonique détermine la dissolution de la quinine et de la cinchonine; mais la première se dissout plus facilement que la seconde. Les deux dissolutions, exposées à l'air, perdent une partie de leur acide carbonique, et fournissent, l'une des cristaux de carbonate de quinine, l'autre seulement de la cinchonine. Nous verrons, par la suite, à quoi peut tenir cette différence.

On obtient très-facilement du carbonate de quinine cristallisé en suivant les indications que nous allons donner.

Il faut prendre 10 grammes de sulfate de quinine, les faire dissoudre dans de l'eau distillée à laquelle on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. On verse dans la liqueur de l'ammoniaque pour précipiter la quinine; celle-ci est recueillie sur un filtre et lavée; ensuite on la délaye, encore humide, dans un litre d'eau. Le liquide, d'un aspect lactescent, est mis dans une éprouvette à pied où arrive du gaz acide carbonique bien lavé, et provenant de la décomposition du marbre par l'acide chlorhydrique. En moins d'une heure la quinine est entièrement dissoute. La liqueur, quoique sursaturée d'acide carbonique, conserve toujours une réaction alcaline.

La quinine se combine directement à l'acide carbonique sans se dissoudre, lorsqu'elle n'est pas délayée dans une

assez grande quantité d'eau. En opérant, au contraire, dans les rapports que nous avons indiqués, on obtient une dissolution complète et très-limpide, de laquelle il se dépose, après une courte exposition à l'air, des cristaux de carbonate de quinine, dont la grosseur s'accroît pendant vingt à vingt-quatre heures. Au bout de ce temps il ne s'en dépose plus, bien que la liqueur en contienne encore. L'évaporation spontanée ne fournit que de la quinine; celle-ci en est précipitée instantanément par l'ammoniaque, la potasse et la soude, qui saturent l'acide carbonique. L'eau de chaux se comporte de même, en formant de plus un dépôt de carbonate calcaire.

La dissolution de carbonate de quinine fournit d'abord, comme on voit, des cristaux représentés par la combinaison saline, et, plus tard, cette combinaison se détruit pour donner naissance à de l'acide carbonique et à de la quinine. Il y a là une analogie parfaite entre ces phénomènes et ceux produits par une dissolution de carbonate de cinchonine. Cette dernière ne donne jamais de cristaux, parce que le sel y est en faible quantité; ce qui tient, sans doute, à ce que la solubilité dans l'eau de la cinchonine augmente fort peu par l'intervention de l'acide carbonique.

Le carbonate de quinine est sous forme de cristaux aiguillés et transparents; ces cristaux s'effleurissent promptement au contact de l'air; ils sont solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, et ils ramènent au bleu le papier de tournesol rouge. En présence des acides, ils donnent lieu à une vive effervescence.

A la température de 110 degrés, ils se décomposent; l'acide carbonique se dégage, et la quinine reste sans subir aucune altération. Elle fond seulement quand la chaleur est parvenue à 170 degrés.

Nous avons trouvé dans la décomposition du carbonate de quinine, à une température peu élevée, un moyen facile d'en faire l'analyse. Les expériences ont été plusieurs

fois répétées; mais nous nous contenterons d'en rapporter une seule.

Nous avons pris le poids d'un tube de verre long de 12 à 15 centimètres, et fermé à une de ses extrémités; nous y avons introduit $0^{gr},399$ de carbonate de quinine. Il a été alors mis en communication, au moyen d'un bouchon de liége recouvert de caoutchouc, avec un tube recourbé que l'on a fait arriver sous une cloche graduée, placée sur du mercure contenu dans une éprouvette à pied. L'extrémité de ce tube dépassait la surface du métal, et parvenait jusque dans la partie vide de la cloche où devait se rendre le gaz acide carbonique. Le tube fermé où se trouvait le sel fut chauffé au bain d'huile, dans lequel plongeait la boule d'un thermomètre. Dès que la température du bain d'huile est sur le point d'atteindre 110 degrés, le carbonate de quinine se décompose en dégageant de l'acide carbonique, et sans éprouver de changements sensibles dans ses caractères physiques.

On a obtenu, des 399 milligrammes de sel employés pour l'expérience, $21^{cc},36$ de gaz acide carbonique à la température de zéro et à la pression de 76 centimètres. Ce volume de gaz pèse $0^{gr},0422$. L'acide carbonique cesse de se dégager longtemps avant que le bain d'huile soit arrivé à la température de 170 degrés, qui est celle à laquelle la quinine entre en fusion, et où elle se débarrasse entièrement de l'eau qu'elle renferme. A l'aide de quelques morceaux de papier brouillard, on enlève facilement l'humidité qui reste adhérente aux parois du tube. Le poids de ce tube vide étant connu, on obtient, en le pesant de nouveau, celui de la quinine qui s'y trouve contenue. Le poids de celle-ci était de 321 milligrammes; on a donc, d'une part, dans cette analyse, la proportion d'acide carbonique, et, de l'autre, celle de la quinine. L'eau se dose par différence.

0gr,399 de carbonate de quinine ont fourni :

	gr
Quinine............	0,3210
Acide carbonique....	0,0422
Eau...............	0,0358

Ces nombres conduisent à représenter la composition de ce sel par la formule suivante :

$$(C^{20} H^{12} Az O^2, HO) CO^2, HO.$$

En effet, on a pour 100 :

	Théorie.	Expérience.
Quinine............	80,21	80,45
Acide carbonique....	10,88	10,58
Eau...............	8,91	8,97

Six expériences successives sur des quantités variables de carbonate de quinine ont, chaque fois, donné de semblables résultats.

Comme on doit le considérer comme neutre, on aurait aussi, en établissant sa composition, fixé le chiffre de l'équivalent de la quinine, qui correspond ici à celui admis par M. Liebig.

La décomposition du carbonate de quinine à une température peu élevée nous a permis de constater de nouveau la non-formation de ce sel par double décomposition, c'est-à-dire en traitant une dissolution saline de quinine par le carbonate de potasse ou de soude. Le précipité qui se forme ne renferme que de la quinine retenant toujours, malgré ses ravages répétés, une quantité plus ou moins grande du carbonate employé. C'est à la présence de celui-ci que le précipité doit de faire effervescence avec les acides; mais, lorsqu'on le fait fondre dans un tube de verre, il ne produit pas la plus petite trace d'acide carbonique. Ce que nous venons de dire pour la quinine s'applique aussi à la cinchonine, et peut-être même à toutes les autres bases végétales.

Nous avons déjà émis cette pensée dans une Note insérée, il y a plusieurs années, dans le tome XXXII des *Annales de Giessen;* mais alors notre opinion s'appuyait seulement sur les résultats de quelques réactions, qui n'ont pas tout à fait la valeur de ceux que nous obtenons aujourd'hui par l'emploi de la chaleur.

Nous continuons cette étude sur les autres alcalis organiques, et nous avons déjà l'espoir qu'elle pourra offrir quelque intérêt.

NOTE SUR LES ACIDES CONTENUS DANS QUELQUES CHAMPIGNONS;

PAR M. V. DESSAIGNES.

M. Braconnot a signalé dans ces végétaux deux acides, qu'il a désignés sous les noms d'*acide bolétique* et d'*acide fungique.* Dès l'automne de l'année dernière, j'avais préparé ces acides pour les analyser; et quoique M. Bolley, avant moi, ait fait connaître la composition de l'acide bolétique, je crois qu'il n'est pas inutile de publier les résultats que j'ai obtenus de mon côté.

J'ai retiré l'acide bolétique du *Boletus pseudo-igniarius,* champignon dans lequel M. Braconnot a découvert cet acide; mais je l'ai aussi trouvé en petite quantité dans l'*amanite fausse-oronge* et dans l'*agaric meurtrier.* Cet acide est très-facile à purifier, à cause de son peu de solubilité dans l'eau. L'examen comparatif que j'en ai fait, ainsi que de l'acide fumariqne, ne m'a laissé aucun doute sur la parfaite identité de ces deux acides. J'ai, en outre, analysé l'acide bolétique isolé et son sel d'argent. J'ai obtenu, par la combustion de l'acide séché dans le vide, par l'oxyde de cuivre et l'oxygène, C 41,85; H 3,73. Le calcul pour la formule $C^8 H^8 O^8$, qui est celle de l'acide fumarique, donne C 41,38, H 3,45. Le bolétate d'argent,

séché à 100 degrés, puis calciné, contenait, en 100 parties, 65,01 d'argent. Le calcul exige 65,45.

L'acide brut provenant des trois champignons ci-dessus nommés, et dont j'avais éloigné l'acide bolétique par concentration et cristallisation, a été neutralisé par l'ammoniaque, puis précipité par le chlorure de calcium : j'ai ainsi éliminé une quantité considérable de phosphate de chaux. La liqueur filtrée a été chauffée ; elle a laissé tout à coup précipiter une poudre blanche et cristalline. Ce sel de chaux lavé, puis dissous dans l'acide nitrique faible, a refusé de donner des cristaux. La solution nitrique a été précipitée par l'acétate de plomb. Le sel de plomb ne cristallise pas. Je l'ai fait bouillir à plusieurs reprises dans l'eau, qui en a extrait une petite quantité d'un sel de plomb soluble. La partie insoluble dans l'eau bouillante a été enfin décomposée par l'hydrogène sulfuré. J'ai obtenu, par l'évaporation de la liqueur filtrée, des prismes groupés concentriquement qui, après quelques jours, se sont changés en gros cristaux isolés. Ces cristaux brûlent sans laisser de résidu. Toutes leurs propriétés chimiques concordent parfaitement avec celles de l'acide citrique. En outre, j'ai brûlé le sel d'argent séché à 100 degrés, avec de l'oxyde de cuivre, et j'en ai dosé l'argent sous forme de chlorure. J'ai obtenu sur une partie du sel C 13,96, H 1,21, Ag 62,67. Le calcul pour la formule du citrate d'argent, $C^{12}H^{10}O^{14},3\,Ag$ donne C 14,03, H 0,98, Ag 63,15.

Le liquide d'où la chaleur avait précipité le citrate de chaux a été traité par l'acétate de plomb, puis par le sous-acétate plombique, pour en retirer l'acide fungique. Le sel de plomb, abandonné dans une étuve, a cristallisé en grande partie. J'ai séparé, par décantation, les cristaux d'une poudre plus légère et non cristalline, et j'ai retiré, par l'hydrogène sulfuré, des cristaux ainsi purifiés un acide encore coloré et ne cristallisant pas, que j'ai à demi saturé par l'ammoniaque. J'ai ainsi obtenu un sel, cristallisant

sous la même forme que le bimalate d'ammoniaque, et qu'il a été facile de purifier par cristallisation. L'acétate de plomb a précipité de la solution aqueuse de ce sel pur, un sel de plomb qui a cristallisé entièrement, et d'où j'ai retiré, par l'hydrogène mesuré, un acide incolore, cristallisant confusément dans le vide et déliquescent. Cet acide m'a offert tous les caractères de l'acide malique. Chauffé longtemps dans un tube fermé par un bout, il s'est converti en acide fumarique. Neutralisé presque entièrement par de la chaux, puis chauffé à l'ébullition, il a laissé déposer un sel de chaux pulvérulent, qui, dissous dans l'acide nitrique affaibli, a donné des cristaux semblables au bimalate de chaux. Le bisel d'ammoniaque, chauffé à 180 degrés, a produit cette matière peu soluble que donne le bimalate d'ammoniaque traité de la même manière. Enfin, j'ai soumis à l'analyse le sel d'argent séché à 100 degrés, et j'ai obtenu C 13,59, H 1,50, Ag 62,13; le calcul pour la formule $C^8 H^8 O^{10}, 2 Ag$, qui est celle du malate d'argent, donne C 13,79, H 1,15, Ag 62,07.

L'acide fungique me paraît donc n'être que de l'acide malique mélangé d'acide citrique et d'acide phosphorique.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Recherches sur les Arsenéthyles; par M. Jean Landolt (1).

Le cacodyle pouvant être envisagé comme une combinaison de 1 atome d'arsenic avec 2 atomes de méthyle,

(1) Extrait de sa Dissertation inaugurale, soutenue le 30 novembre 1853, à la Faculté de Philosophie de Breslau, et intitulée : *Untersuchungen über die Arsenaethyle*, etc.

on est naturellement conduit à supposer qu'il existe une combinaison analogue au cacodyle, mais dans laquelle le méthyle serait remplacé par de l'éthyle. L'expérience a confirmé cette prévision et a démontré qu'indépendamment du radical éthylé correspondant au cacodyle, il en existe deux autres correspondant au stibéthyle et au stibéthylium. Ces divers corps forment la série suivante :

1°. $As(C^4H^5)^2$ arsendiéthyle;
2°. $As(C^4H^5)^3$ arsentriéthyle;
3°. $As(C^4H^5)^4$ arsenéthylium.

Ils se forment par la réaction de l'iodure d'éthyle sur l'arséniure de sodium, composé qu'on prépare directement, en chauffant dans un creuset de l'arsenic avec du sodium. L'arséniure de sodium, mélangé avec du sable quartzeux, est introduit dans de petits ballons, et humecté avec de l'iodure d'éthyle. La réaction s'établit aussitôt, et donne lieu à un dégagement de chaleur qui volatilise une partie de l'iodure d'éthyle. Après le refroidissement, on humecte de nouveau la masse avec de l'iodure d'éthyle, et on réitère au besoin cette opération. Quand la réaction est entièrement terminée, on soumet le tout à la distillation : il passe d'abord de l'iodure d'éthyle, que l'on recueille dans un petit ballon placé dans une large éprouvette remplie d'acide carbonique (1). Aussitôt qu'il a passé, on fait plonger le tube qui amène les vapeurs, dans un autre petit ballon récipient placé dans la même éprouvette, et on chauffe peu à peu jusqu'au rouge le ballon qui renferme le mélange. Dès qu'il ne passe plus rien, on remplace ce ballon par un autre. Ce qui se condense dans le second ballon récipient est un mélange d'arsendiéthyle et d'arsentriéthyle. Comme l'arsentriéthyle est plus volatil que l'arsendiéthyle, on peut sépa-

(1) L'appareil que M. Landolt emploie est celui dont se servent MM. Lœwig et Schweizer pour préparer le stibéthyle. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIV, page 93.)

rer ces deux radicaux par la distillation fractionnée. Cette opération a été faite dans un appareil à travers lequel on faisait passer continuellement un courant d'acide carbonique. Les produits ont été recueillis dans de petits ballons récipients, placés dans une large éprouvette remplie d'acide carbonique. Le premier produit a passé entre 60 et 138 degrés; il renfermait encore de l'iodure d'éthyle; au bout de quelque temps, il s'est pris en une masse de cristaux. Le produit qui a passé à 140 degrés renfermait encore de l'iode. C'est entre 140 et 185 degrés qu'a été distillé l'arsentriéthyle pur. Les portions qui ont passé entre 185 et 200 degrés formaient un mélange d'arsentriéthyle et d'arsendiéthyle. La liqueur qui est restée dans le ballon à 200 degrés était de l'arsendiéthyle presque pur.

Quant aux cristaux qui se sont formés spontanément dans la première portion, l'analyse a démontré qu'ils constituaient l'iodure d'arsenéthylium $As(C^4H^5)^4$, J.

Lorsqu'il s'agit de préparer l'arsendiéthyle, on peut épuiser par l'éther le contenu des ballons employés pour la préparation des arsenéthyles, et dans lequel on laisse un excès d'iodure d'éthyle. La solution éthérée est mélangée avec de l'alcool absolu, puis soumise à la distillation. Lorsqu'on ajoute ensuite de l'eau à la solution alcoolique, l'arsendiéthyle se précipite, tandis que l'iodure d'arsenéthylium, formé par la réaction de l'excès d'iodure d'éthyle sur l'arsentriéthyle, reste en dissolution. En évaporant la solution aqueuse, on obtient des cristaux d'iodure d'arsenéthylium.

Après avoir indiqué le mode de formation et la préparation des arsenéthyles, nous allons décrire les propriétés de ces radicaux et celles de leurs principales combinaisons.

1. *Arsendiéthyle*, ou *cacodyle éthylique*. — C'est un liquide jaunâtre, fortement réfringent, doué d'une odeur très-pénétrante et alliacée. Il est plus dense que l'eau, dans laquelle il est insoluble; il se dissout facilement dans l'al-

cool et dans l'éther; son point d'ébullition est situé entre 185 et 190 degrés. Exposé à l'air, l'arsendiéthyle en attire rapidement l'oxygène et s'enflamme en répandant des vapeurs d'acide arsénieux. Cette propriété appartient principalement au radical isolé par la distillation fractionnée; le produit que l'on obtient par l'autre méthode, en précipitant par l'eau la solution alcoolique, est moins oxydable et ne s'enflamme qu'à 180 degrés.

Voici quelques réactions qui caractérisent l'arsendiéthyle : Lorsque l'oxydation du radical est incomplète, lorsqu'on le traite, par exemple, par l'acide nitrique étendu, il se forme toujours un produit secondaire coloré en rouge et correspondant à l'érythrarsine de M. Bunsen. L'arsendiéthyle réduit immédiatement les oxydes des métaux précieux. Ainsi lorsqu'on ajoute à une solution de nitrate d'argent une solution alcoolique de ce radical, il se sépare immédiatement de l'argent métallique.

Avec les corps haloïdes et avec le soufre, il se combine directement et équivalent à équivalent. Toutes ces combinaisons sont liquides et se distinguent par une odeur particulière fort irritante.

L'arsendiéthyle renferme :

	Expériences.				Théorie.
Arsenic (1)....	55,92	»	»	As.	56,39
Carbone......	35,87	35,71	35,62	C^8.	36,09
Hydrogène....	7,72	7,67	7,85	H^{10}.	7,52
					100,00

On obtient l'iodure d'arsendiéthyle AsE^2, J en traitant une solution éthérée du radical par une solution d'iode dans l'éther; après l'évaporation de l'éther, l'iodure reste

(1) L'arsenic a été dosé de la manière suivante : la matière a été brûlée dans un tube à combustion avec de l'oxyde de zinc, et tout le contenu du tube a été dissous dans l'eau régale. L'arsenic a été précipité de cette solu-
r l'hydrogène sulfuré, etc.

sous la forme d'une huile jaune, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Sa solution alcoolique précipite immédiatement le nitrate d'argent.

2. *Arsentriéthyle.* — A l'état de pureté, ce radical constitue un liquide fortement réfringent, mobile, et possédant une odeur analogue à celle de l'hydrogène arseniqué. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, mais il est insoluble dans l'eau. Sous la pression de $0^m,36$, il commence à bouillir à 140 degrés; pendant l'ébullition, il se sépare de l'arsenic, et le thermomètre monte peu à peu. A $16^o,7$, sa densité est de 1,151. Sa densité de vapeur, prise à l'aide de la méthode de Gay-Lussac, a été trouvée de 5,2783. La théorie exige 5,6276, l'équivalent correspondant à 4 volumes de vapeur.

Exposé à l'air, l'arsentriéthyle répand des vapeurs abondantes et s'échauffe en absorbant de l'oxygène; il ne s'enflamme que rarement. L'acide nitrique concentré l'oxyde avec dégagement de lumière et avec une sorte d'explosion. L'acide nitrique de 1,42 de densité le dissout lentement, en dégageant du bioxyde d'azote et en formant du nitrate d'oxyde de l'arsentriéthyle. Il ramène, à chaud, l'acide sulfurique concentré à l'état d'acide sulfureux, mais il ne réduit pas les oxydes des métaux précieux.

L'arsentriéthyle renferme :

	Expériences.				Théorie.
Arsenic.......	»	»	»	As.	46,30
Carbone	44,03	43,61	43,38	C^{12}.	44,44
Hydrogène....	9,41	9,71	9,44	H^{15}.	9,26
					100,00

Ce radical se combine comme le stibéthyle, avec 2 équivalents de chlore, de brome, de soufre, et donne avec 2 atomes d'oxygène, une base qui sature 2 équivalents d'acide.

Bioxyde d'arsentriéthyle. — Lorsqu'on laisse une solu-

tion d'arsentriéthyle s'évaporer lentement à l'air, il se forme de l'oxyde d'arsentriéthyle qui reste à l'état d'un liquide oléagineux répandant une faible odeur alliacée. Ainsi préparée, cette substance n'est pas pure. On l'obtient plus facilement, lorsqu'après avoir épuisé par l'éther la masse obtenue par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'arséniure de sodium, on reprend le résidu par l'alcool, qu'on évapore la solution alcoolique, à siccité, et qu'on soumet le résidu à la distillation sèche.

L'oxyde d'arsentriéthyle est insoluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Exposé à l'air, il s'oxyde; lorsqu'on le conserve pendant plusieurs semaines dans un flacon mal bouché, il se forme à la surface du liquide de beaux cristaux dont la composition n'a pu être déterminée.

L'oxyde d'arsentriéthyle se dissout facilement dans l'acide nitrique étendu; il est insoluble dans l'acide sulfurique étendu et dans l'acide chlorhydrique.

Il renferme :

	Expériences.				Théorie.
Arsenic.......	43,17	»	»	As.	42,13
Carbone......	40,38	40,25	39,91	C^{12}.	40,45
Hydrogène....	8,92	9,29	9,14	H^{15}.	8,43
Oxygène......	»	»	»	O^2.	8,99
					100,00

Les nombres s'accordent avec la formule

$$AsC^{12}H^{15}O^2 = AsE^3, O^2.$$

Sulfure d'arsentriéthyle. — Pour obtenir ce composé, on fait bouillir une solution éthérée du radical avec des fleurs de soufre lavées, et on décante la liqueur dès que l'excès de soufre s'est déposé. Par le refroidissement, on obtient de beaux cristaux prismatiques de sulfure d'arsentriéthyle.

Ce corps se dissout facilement dans l'alcool, dans l'eau

chaude et dans l'éther bouillant; il est presque insoluble dans l'éther froid.

Il est inaltérable à l'air; l'acide nitrique concentré l'attaque vivement; l'acide chlorhydrique en dégage une petite quantité d'hydrogène sulfuré; la solution aqueuse précipite le nitrate d'argent en noir; elle ne décompose ni l'acétate de plomb, ni les sels de cuivre.

La potasse caustique ne paraît pas décomposer le sulfure d'arsentriéthyle. On y a trouvé 16,17 et 15,77 pour 100 de soufre, résultat qui s'accorde avec la formule

$$As\,E^3,\ S^2.$$

Iodure d'arsentriéthyle. — Lorsqu'on ajoute une solution éthérée d'arsentriéthyle, aussi longtemps que le mélange se décolore, l'iodure d'arsentriéthyle se sépare sous la forme d'un précipité floconneux jaune de soufre.

Cette combinaison se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool, et très-difficilement dans l'éther. Elle est très-instable. Exposée à l'air, elle se colore immédiatement, et se transforme en un liquide épais. Les acides nitrique et sulfurique en séparent immédiatement du soufre. Sa solution aqueuse précipite immédiatement le nitrate d'argent, l'acétate de plomb et le chlorure mercurique. Sa composition se représente par la formule

$$As\,E^3,\ I^2,$$

déduite des analyses suivantes :

	Expériences.				Théorie.
Arsenic.......	»	»	»	As.	18,03
Carbone.......	17,68	»	»	C^{12}.	17,31
Hydrogène....	4,14	»	»	H^{15}.	3,60
Iode.........	60,98	60,74	60,19	I^2..	61,06
					100,00

3. *Arsenéthylium.* — Ce radical se forme, comme le stibéthylium et le stibméthylium, par la combinaison d'un

équivalent d'iodure d'éthyle avec un équivalent d'arsentriéthyle ; il n'a pas été isolé. Les combinaisons qu'il forme se distinguent par leur stabilité et la facilité avec laquelle elles cristallisent.

Iodure d'arsenéthylium. — L'iodure d'éthyle et l'arsentriéthyle réagissent l'un sur l'autre, au bout de quelques heures, plus rapidement à froid qu'à chaud, et le mélange se prend en une masse cristalline.

L'iodure d'arsenéthylium cristallise ordinairement en longues aiguilles qui se colorent lorsqu'on les conserve pendant longtemps. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther. Dans presque toutes ses réactions, il se comporte comme l'iodure de potassium. L'acide nitrique et l'acide sulfurique concentré en séparent de l'iode. Lorsqu'on le chauffe, il se réduit en poudre et dégage des vapeurs blanches, qui s'enflamment à l'air, en même temps qu'il se sublime de l'arsenic.

L'iodure d'arsenéthylium renferme :

	Expériences.					Théorie.
Arsenic......	»	»	»	»	As.	23,58
Carbone.....	28,96	28,58	»	»	C^{16}.	30,19
Hydrogène...	6,97	6,71	»	»	H^{20}.	6,29
Iode.........	39,51	39,29	38,75	38,64	I..	39,94
						100,00

Ces résultats s'accordent avec la formule

$$As(C^4H^5)^4, I = As E^4, I.$$

Une solution aqueuse d'iodure d'arsenéthylium est immédiatement décomposée par l'oxyde d'argent. Il se forme de l'iodure d'argent et il reste en dissolution de l'oxyde d'arsenéthylium. Par l'évaporation à l'abri du contact de l'air de la liqueur filtrée, on obtient une masse blanche très-alcaline, et attirant rapidement l'eau et l'acide carbonique de l'air.

Chlorure d'arsenéthylium. — Pour obtenir cette com-

binaison, on sature, par l'acide chlorhydrique, une solution d'oxyde d'arsenéthylium; par l'évaporation de la liqueur, on obtient des cristaux déliquescents renfermant de l'eau de cristallisation. Ces cristaux sont amers, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther; l'acide sulfurique en dégage de l'acide chlorhydrique; leur solution aqueuse précipite immédiatement par le nitrate d'argent; le chlorure mercurique y forme un précipité blanc, qui constitue une combinaison double. Lorsqu'on chauffe ces cristaux, ils commencent par fondre dans leur eau de cristallisation, qu'ils perdent peu à peu, avant de se décomposer complétement. Leur composition est exprimée par la formule

$$As E^4 Cl + 8 Aq.$$

Le *sulfate d'oxyde d'arsenéthylium* a été obtenu en précipitant une solution d'iodure d'arsenéthylium avec une solution de sulfate d'argent, renfermant un excès d'acide sulfurique. Par l'évaporation de la solution, on obtient des cristaux grenus, acides et amers, solubles dans l'eau et dans l'alcool, et renfermant

$$As E^4 O, HO, 2 SO^3.$$

Sur des Éthers intermédiaires entre la série œnanthylique et les séries méthylique, éthylique et amylique, et sur la composition de l'alcool de l'huile de ricin; par M. A.-W. Wills (1).

En distillant l'acide ricinolique avec l'hydrate de potasse, M. Bouis a obtenu, comme on sait, un alcool qu'il a envisagé comme l'alcool caprylique.

D'après une autre indication du même chimiste (2), la substance remarquable qu'il a découverte serait, non pas l'alcool caprylique $C^8 H^{18} O$, mais l'alcool œnanthylique $C^7 H^{16} O$.

---

(1) Communiqué par M. Williamson.

(2) Journal l'*Institut*, année 1853, page 257.

D'un autre côté, M. Moschnin (1), en analysant l'alcool lui-même et le sel de baryte de l'acide sulfurique conjugué, est arrivé à des résultats qui paraissent confirmer la première opinion de M. Bouis (2), et d'après lesquels la substance en question serait véritablement l'alcool caprylique. Ce point de la science semblait donc réclamer de nouvelles expériences qui ont été faites par M. Wills. Ce chimiste est arrivé à cette conclusion, que l'alcool de l'huile de ricin est le septième dans la série, et qu'il correspond par conséquent à l'acide œnanthylique.

Pour préparer l'alcool œnanthylique, on saponifie l'huile de ricin par une solution de potasse, on sépare le savon par le chlorure de sodium, on fond la masse solide avec un tiers de son poids d'hydrate de potasse solide, jusqu'au moment où elle répand une odeur aromatique, et on distille le mélange dans une cornue de cuivre; à la fin de l'opération, il faut éviter avec soin de décomposer le sébate de potasse formé.

Le produit huileux de la distillation est rectifié, et les portions qui passent à des températures différentes sont recueillies à part. La plus grande partie du liquide passe à la distillation à 178 degrés; le point d'ébullition s'est maintenu constant et a été observé avec des produits provenant de trois préparations différentes.

L'alcool de l'huile de ricin, ainsi préparé, est un liquide huileux et incolore, possédant une odeur aromatique particulière et brûlant avec une flamme éclairante. Sa densité est de 0,792 à 16°,5. Il est insoluble dans l'eau et se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Les résultats que ce liquide a donnés à l'analyse conduisent à la formule

$$C^7 H^{16} O.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXXVII, page 111.
(2) *Comptes rendus*, tome XXXIII, page 141.

Voici les nombres qui ont été obtenus :

	Moyenne des analyses.	Théorie. $C^7H^{16}O$	Théorie. $C^8H^{18}O$
Carbone.......	72,787	72,41	73,84
Hydrogène.....	13,669	13,79	13,84
Oxygène.......	13,544	13,80	12,32

L'alcool œnanthylique bout à la température de 178 degrés, voisine du point d'ébullition que lui assigne la théorie et qui serait de 175°,9, tandis que le point d'ébullition calculé de l'alcool caprylique serait situé à 195°,4.

Ces résultats analytiques ont été confirmés par les expériences que l'on a tentées dans le but de former l'iodure d'œnanthyle et les éthers mixtes que nous allons décrire plus loin.

L'iodure d'œnanthyle obtenu par l'action alternative de l'iode et du phosphore sur l'alcool œnanthylique, est un liquide plus lourd que l'eau et qui se colore facilement. Son point d'ébullition, déterminé avec deux préparations différentes, paraît situé entre 191 et 196 degrés. Le calcul indiquerait 194°,5.

Éther éthylœnanthylique. — Cet éther mixte a été préparé par l'action de l'iodure d'éthyle sur une quantité équivalente d'œnanthylate sodique, composé obtenu par l'action du sodium sur l'alcool œnanthylique. Il s'est formé de l'iodure de sodium et de l'éther éthylœnanthylique, en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^7 \begin{matrix} H^{15} \\ Na \end{matrix} O}_{\text{Œnanthylate sodique.}} + C^2H^5I = NaI + \underbrace{\begin{matrix} C^7H^{15} \\ C^2H^5 \end{matrix} O}_{\text{Éther éthylœnanthylique.}}$$

Cet éther constitue un liquide incolore et mobile; il possède une odeur aromatique distincte de celle de l'alcool. Il brûle avec une flamme éclairante. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 177 degrés, et sa densité est de 0,791 à 16 degrés. Sa densité de vapeur a été trouvée de 5°,095 ; le chiffre théorique est 4°,998.

L'éther méthylœnanthylique a été obtenu par la réaction de l'iodure de méthyle sur l'œnanthylate sodique. A l'état de pureté, c'est un liquide mobile, possédant une forte odeur, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il bout de 160°,5 à 161 degrés, et sa densité est de 0,830 à 16°,5. Sa composition est représentée par la formule

$$C^8H^{16}O = \frac{CH^3}{C^7H^5}\,O.$$

Éther amylœnanthylique. — Le mode de préparation de cet éther est analogue à celui qui fournit les deux précédents. En faisant réagir l'iodure d'amyle sur l'œnanthylate sodique et en soumettant le produit de la réaction à des distillations fractionnées, on obtient, quoique assez difficilement, une certaine quantité d'un liquide incolore et mobile, bouillant de 220 à 221 degrés, et dont la densité est de 0°,608 à 20 degrés. C'est l'éther amylœnanthylique

$$C^{12}H^{26}O = \frac{C^5H^4}{C^7H^{15}}\,O.$$

Les expériences précédentes ne paraissent pas avoir levé tous les doutes relativement à la composition de l'alcool de l'huile de ricin (1). M. Wills fait remarquer qu'il n'est pas impossible que le mode de préparation, et principalement la proportion d'alcali employée, exercent une influence sur la composition de l'alcool; que tantôt il se forme un alcool, tantôt un autre, ou peut-être un mélange des deux, et que la réaction donne lieu en même temps à la formation des produits secondaires qui altèrent la pureté de l'alcool.

(1) Il est à notre connaissance que l'opinion de M. Bouis sur cette matière est toujours celle qu'il a exprimée dans les *Comptes rendus* (t. XXXIII, p. 145), et qui est la seule dont il puisse assumer la responsabilité. En continuant ses recherches sur un sujet qu'il lui appartenait de développer et d'éclaircir, il est parvenu à réaliser, avec l'alcool de l'huile de ricin, un grand nombre de combinaisons appartenant à la série caprylique. Le travail étendu qu'il est en mesure de publier, démontrera, par conséquent, que la substance qu'il a découverte, il y a deux ans, est véritablement l'alcool cacaprylique. (A. W.)

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la conductibilté calorifique des métaux; par MM. Wiedemann et Franz (1).

Depuis les expériences de M. Despretz, il n'a été fait qu'un petit nombre de travaux sur la mesure des conductibilités calorifiques des métaux. Le plus étendu est celui de M. Langberg, publié dans le tome LXVI des *Annales de Poggendorff;* si l'on en admettait les conclusions, on serait conduit à regarder les expériences de M. Despretz comme entièrement inexactes et à révoquer en doute les principes de la théorie de Fourrier. Les nouvelles recherches de MM. Wiedemann et Franz ont eu précisément pour but principal d'examiner le degré de confiance qu'on doit accorder à ces conclusions.

La méthode expérimentale de M. Langberg diffère de celle qu'avaient suivie les observateurs antérieurs, et en particulier M. Biot et M. Despretz, par la substitution des appareils thermo-électriques aux thermomètres à mercure. Au lieu d'introduire le réservoir d'un thermomètre sensible dans une petite cavité pratiquée dans la barre métallique qu'on étudie, M. Langberg applique contre cette barre la soudure d'un élément thermo-électrique, bismuth et antimoine, et détermine l'intensité du courant produit par l'échauffement de la soudure. MM. Wiedemann et Franz ont suivi la même méthode, mais ils l'ont accompagnée de nombreuses précautions dont l'utilité paraît avoir entièrement échappé à M. Langberg, et ils ont retrouvé ainsi les résultats principaux que M. Despretz avait obtenus en faisant usage des thermomètres ordinaires.

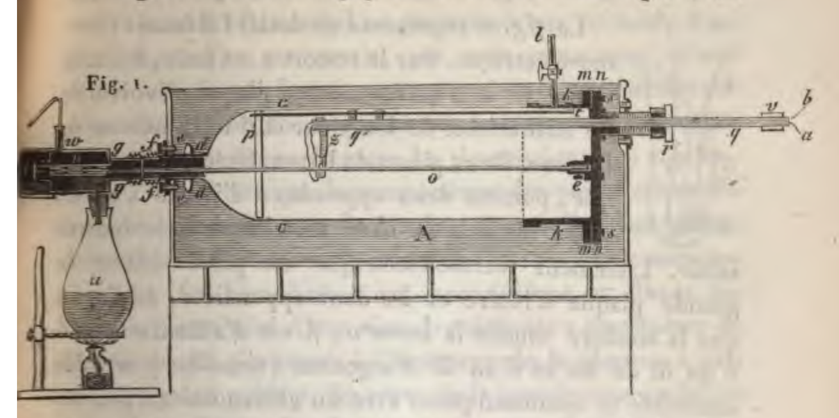
(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXIX, page 1, septembre 1853.

On peut d'abord objecter à M. Langberg de ne s'être pas préoccupé des moyens de rendre toujours également intime le contact de la tige métallique et de la soudure thermo-électrique. Ensuite on doit remarquer qu'il a toujours attendu, avant de faire l'observation, que l'élément thermo-électrique eût pris une température constante : il s'est généralement écoulé trois minutes entre l'établissement du contact et l'observation définitive, de façon que la température de la barre au point touché a eu le temps d'être sensiblement modifiée par la présence de l'élément thermo-électrique. La longue durée du contact a un autre inconvénient : la chaleur se propage dans le bismuth et l'antimoine, à une certaine distance de la soudure, et peut développer, dans les points où la structure de ces métaux est hétérogène, des forces électromotrices qui modifient l'intensité du courant qu'il s'agirait d'observer. On peut également révoquer en doute la proportionnalité que M. Langberg a admise, sans preuve expérimentale, entre l'échauffement de la soudure et le courant électrique correspondant. Enfin, en substituant aux barres métalliques de M. Despretz des fils très-fins, M. Langberg a rendu beaucoup plus sensible l'influence des causes accidentelles, telles que les courants d'air, le rayonnement du corps de l'observateur, etc. (1).

---

(1) L'objection, peut-être la plus grave, qu'on puisse opposer aux expériences de M. Langberg, n'a pas été formulée par MM. Wiedemann et Franz, ni par M. Despretz, dans la Note qu'il a lue à l'Académie des Sciences le 18 octobre 1852. Cette objection se tire de la possibilité d'une différence finie de température entre la soudure thermo-électrique et le point de la barre où elle est appliquée. On sait, en effet, que M. Despretz a démontré qu'il y a généralement un saut brusque, dans la marche des températures, au point de contact de deux métaux de nature différente (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome VII, page 838), et rien ne garantit, par conséquent, que les températures observées par M. Langberg soient réellement les températures des points qu'il faisait toucher par son élément thermo-électrique. Dans les expériences de MM. Wiedemann et Franz, cette cause d'erreur n'a pas eu d'influence sensible; les auteurs ayant eu soin, comme on le verra plus loin, de dresser une Table de comparaison des indications de leur appareil et des températures. (V.)

L'appareil dont MM. Wiedemann et Franz ont fait usage est représenté dans la *fig.* 1. La barre métallique *o* est



placée dans l'axe d'une cloche tubulée en verre, de 50 centimètres de longueur sur 16 centimètres de diamètre; l'une des extrémités de la barre est fixée dans un écran *e*, au centre d'une plaque de cuivre *nn* de 12 millimètres d'épaisseur, qui est elle-même fixée, par les vis *ss*, à une forte virole de cuivre *k*, dans laquelle la cloche de verre est engagée. L'autre extrémité sort de la cloche par la tubulure *d*, et s'engage dans un tube *h* fermé à son extrémité par la vis *i*; le tube *h* n'est d'ailleurs que le prolongement d'un tube plus large *g*, fixé lui-même au tube *f* qui est engagé dans la tubulure de la cloche. Toutes ces pièces sont disposées de manière que l'appareil puisse tenir le vide. Pour échauffer la barre à l'une de ses extrémités, on fait passer un courant de vapeur d'eau à travers le manchon *w* qui environne le tube *h*; pour obtenir autour de la barre une température constante, on place l'appareil entier dans un grand vase de zinc plein d'eau à la température de 12 degrés centigrades. D'ailleurs, à l'aide du tube à robinet *l*, on peut à volonté faire le vide à l'intérieur de la cloche. Enfin l'élément thermo-électrique est fixé à l'extrémité d'un ressort d'acier, supporté lui-même par un tube en laiton qq'; ce tube sort

de la cloche à travers la boîte à cuir r, et livre passage aux fils conducteurs de l'élément thermo-électrique.



La *fig.* 2 représente en détail l'élément thermo-électrique. Sur le ressort z est fixée, à l'aide d'une vis et d'un écrou, une plaque d'ivoire de 30 millimètres de longueur et 6 millimètres de largeur. Deux pièces de laiton, fixées à cette plaque, portent deux appendices d'ivoire i et i', entre lesquels la barre métallique o se trouve saisie. L'élément thermo-électrique est placé entre la grande plaque d'ivoire et les deux appendices, de façon que la soudure touche la barre o ; il est d'ailleurs formé d'un fil de fer et d'un fil d'argentan (*neusilber*) soudés ensemble et communiquant avec un galvanomètre par les fils a et b. Le galvanomètre est construit suivant le système de M. Wilhelm Weber.

Pour faire les expériences, on chauffait les barres pendant quatre heures, puis on appliquait l'élément thermo-électrique successivement sur des points séparés les uns des autres par des intervalles de 52 millimètres. Quatre à six secondes suffisaient pour que la déviation galvanométrique devînt constante. Comme on avait observé que cette déviation dépendait, jusqu'à une certaine limite, de la pression de l'élément thermo-électrique contre la barre, on pressait jusqu'à ce qu'on eût obtenu la déviation maxima. Les expériences montrèrent qu'il n'était pas nécessaire de chauffer la barre pendant quatre heures pour obtenir une distribution constante des températures : vingt minutes suffisaient en général. Afin de reconnaître si les propriétés de l'élément thermo-électrique ne variaient pas pendant la durée des recherches, on déterminait, de temps à autre, la distribution des températures dans une tige de laiton. Les résultats obtenus, à diverses reprises, ayant été parfaitement d'accord, on en a conclu que l'élément thermo-électrique était toujours demeuré comparable à lui-même.

Afin de donner à toutes les tiges métalliques la même conductibilité extérieure, on les argentait par voie galvanique, ou, si la nature du métal ne permettait pas ce mode d'argenture, on les recouvrait, par voie galvaníque, d'une mince couche de laiton sur laquelle on faisait ensuite déposer de l'argent. Dans tous les cas, la surface argentée était polie au gratte-bosse. Lorsque les tiges étaient peu conductrices, il arrivait que la température des points situés au delà de la tubulure de la cloche, c'est-à-dire des points accessibles à l'observation, ne s'élevait pas d'une manière sensible. On remédiait à cet inconvénient en fixant ces tiges à l'extrémité d'une tige de cuivre de 1 centimètre de diamètre qui s'avançait à l'intérieur de la cloche, à peu près jusqu'au point p. En vertu de la grande conductibilité du cuivre, l'élévation de température au point p était très-forte, et les observations devenaient possibles.

Ainsi qu'il a été remarqué plus haut, les intensités des courants thermo-électriques observés ne pouvaient être regardées à priori comme proportionnelles aux élévations de température de la soudure, de façon qu'il était nécessaire de transformer en températures les indications immédiates du galvanomètre. Pour déterminer les données nécessaires à cette transformation, on a pris un cylindre d'acier de 2 centimètres de longueur sur 5 millimètres de diamètre, on y a creusé une cavité d'environ 1 centimètre de profondeur, où l'on a introduit le réservoir d'un thermomètre à mercure gradué en dixièmes de degré, en ayant soin de verser du mercure dans l'espace qui séparait le réservoir des parois de la cavité : le thermomètre étant maintenu avec de la cire, on a fixé le cylindre d'acier à l'extrémité de la tige de cuivre qui servait aux expériences sur les tiges peu conductrices; on a mis le tout en place dans l'appareil général des expériences, et on a chauffé la tige de cuivre. Au bout de quelque temps, on a arrêté l'action de la chaleur, et alors, en appliquant la soudure thermo-électrique contre le

cylindre d'acier, on a pu comparer les indications du galvanomètre avec celles du thermomètre. Le tableau suivant renferme les résultats de cette comparaison :

Déviation galvanométrique.	Excès de température du thermomètre sur le milieu ambiant.
20°,0	25°
41,3	10
63,5	15
86,0	20
109,0	25
132,5	30
157,0	35
181,5	40
207,0	45

L'ensemble des expériences a confirmé la loi générale des excès de température démontrée théoriquement par Fourrier. On a donc pu calculer les rapports des coefficients de conductibilité par les formules qui se déduisent de cette loi, et l'on a ainsi obtenu les nombres suivants :

Métaux.	Coefficients de conductibilité déterminés par les expériences faites dans l'air.	dans le vide.
Argent (1)............	100,0	100,0
Cuivre (2)............	73,6	74,8
Or (3)............	53,2	54,8
Laiton (4)	23,1	25,0
Laiton (4)	24,1	23,0
Étain (5)............	14,5	15,4
Fer (6)............	11,9	10,1
Acier (7)............	11,6	10,3

(1) On a opéré sur deux barres de 5 millimètres d'épaisseur.

(2) On a opéré sur deux barres de 5 millimètres d'épaisseur.

(3) On a opéré sur une seule barre de 5 millimètres d'épaisseur. L'or était presque entièrement pur, contenant un grain et demi par marc de matières étrangères.

(4) Le premier coefficient a été donné par deux barres de 5 millimètres d'épaisseur ; le second par une seule barre de $6^{mm},2$ d'épaisseur.

(5) On a opéré sur deux barres de 5 millimètres d'épaisseur.

(6) On a opéré sur deux barres de 5 millimètres d'épaisseur.

(7) On a opéré sur deux barres de 5 millimètres d'épaisseur.

Métaux.	Coefficients de conductibilité déterminée par les expériences faites dans l'air.	dans le vide.
Plomb (1)...............	8,5	7,9
Platine (2).............	8,4	9,4
Palladium (3)...........	6,3	7,3
Alliage de Henri Rose (4).	2,8	2,8
Bismuth (5).............	1,8	»

Les nombres qui offrent le plus d'incertitude sont ceux qui se rapportent aux métaux les plus conducteurs. En effet, la donnée immédiate de l'expérience est la valeur constante du quotient de la somme des excès de température de deux points qui ne se suivent pas immédiatement, divisée par l'excès de température du point intermédiaire. Dans les corps très-conducteurs, ce quotient est très-peu différent de 2, et la plus petite erreur dont il peut se trouver affecté modifie beaucoup la valeur qui s'en déduit pour le coefficient de conductibilité. Lorsqu'on opère dans le vide, le décroissement des températures est moins rapide que lorsqu'on opère dans l'air. La valeur du quotient dont il s'agit est donc plus voisine de 2, et les expériences offrent moins de garantie d'exactitude. MM. Wiedemann et Franz attribuent, en conséquence, la plus grande probabilité aux valeurs des coefficients déduites d'expériences faites dans l'air.

Afin qu'on puisse mieux juger de ce qui vient d'être dit, nous rapportons les tableaux complets des expériences relatives à l'argent et des expériences relatives au fer. Dans ces tableaux, x représente la distance (exprimée en pouces de 26 millimètres) du point touché par l'élément thermo-

(1) On a opéré sur une seule barre de $6^{mm},2$ d'épaisseur.

(2) On a opéré sur une seule barre de $4^{mm},75$ d'épaisseur, *dont la surface n'était pas argentée.*

(3) On a opéré sur une seule barre de 5 millimètres d'épaisseur.

(4) Formé de 1 partie d'étain, 1 partie de plomb et de 2 parties de bismuth. On a opéré sur une seule barre de 6 millimètres d'épaisseur, *dont la surface n'était pas argentée.*

(5) On a opéré sur une barre de 6 millimètres d'épaisseur.

électrique à un point fixe arbitrairement choisi, t la déviation galvanométrique (sensiblement proportionnelle à l'excès de température), et q le quotient dont on vient de parler :

ARGENT.

	EXPÉRIENCES DANS L'AIR.				EXPÉRIENCES DANS LE VIDE.			
	Première barre.		Deuxième barre.		Première barre.		Deuxième barre.	
x	t	q	t	q	t	q	t	q
0	107,7		125,5		182		194	
2	84,2	2,061	98	2,061	158	2,016	167	2,018
4	65,8	2,065	76,5	2,052	136,5	2,012	143	2,021
6	51,7	2,052	59	2,068	116,7	2,014	122	2,024
8	40,3	2,022	45,5	2,055	98,5	2,024	104	2,024
10	29,8	2,040	34,5	2,049	82,7	2,025	88,5	2,028
12	20,5	2,092	25,2	2,052	69	2,010	75,5	
14	13,1		17,2		56			
Moyenne.		2,055		2,056		2,017		2,023

FER.

	EXPÉRIENCES DANS L'AIR.				EXPÉRIENCES DANS LE VIDE.			
	Première barre.		Deuxième barre.		Première barre.		Deuxième barre.	
x	t	q	t	q	t	q	t	q
0	211		165,8		285		230	
2	103	2,568	82,7	2,521	192	2,156	153,5	2,153
4	54	2,436	42,7	2,456	129	2,147	100,5	2,199
6	30	2,300	22,2	2,441	85	2,182	67,5	2,111
8	15	2,400	11,5	2,408	56,5	2,230	42	2,219
10	6		5,5		41		25,7	2,148
12							13,2	
Moyenne.		2,426		2,456		2,179		2,166

Les expériences sur les métaux ne fournissent aucune conclusion un peu certaine relative à la question de la variabilité du coefficient de conductibilité avec la température. MM. Wiedemann et Franz ont fait quelques expériences sur une tige de verre de 6 millimètres d'épaisseur, et ces expériences semblent indiquer que la conductibilité décroît à mesure que la température s'élève.

Enfin le tableau suivant montre que *les rapports des conductibilités calorifiques diffèrent peu des rapports des conductibilités électriques :*

MÉTAUX.	CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES d'après			CONDUCTIBILITÉS calorifiques.
	Riess.	Becquerel.	Lenz.	
Argent	100	100	100	100
Cuivre	66,7	91,5	73,3	73,6
Or	59,0	64,9	58,5	53,2
Laiton	18,4		21,5	23,6
Étain	10,0	14,0	22,6	14,5
Fer	12,0	12,35	13,0	11,9
Acier				11,6
Plomb	7,0	8,27	10,7	8,5
Platine	10,5	7,93	10,3	8,4
Palladium	5,9			6,3
Bismuth			1,9	1,8

Sur les Mesures voltamétriques; par M. Meidinger (1).

M. Meidinger a exécuté récemment, dans le laboratoire de l'Université de Giessen, une série d'expériences très-nombreuses sur le voltamètre, en vue de déterminer les conditions auxquelles doit satisfaire cet instrument pour donner une mesure exacte de l'intensité des courants électriques.

La construction des voltamètres, dont M. Meidinger a

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome LXXXVIII, page 57; octobre 1853.

fait usage, n'offrait rien de particulier. Le liquide soumis à la décomposition était une dissolution étendue d'acide sulfurique parfaitement pur (1), ayant ordinairement une densité égale à 1, 3. Il était contenu dans un grand vase de verre d'environ 3 litres de capacité. Les gaz étaient recueillis séparément dans deux éprouvettes graduées de 300 centimètres cubes de capacité; le volume de chaque division était de 2 centimètres cubes, mais avec un peu d'habitude on appréciait aisément le dixième de centimètre cube.

Les indications du voltamètre étaient comparées à celles d'une boussole des tangentes; pour avoir l'intensité du courant, on faisait subir aux indications de la boussole une petite correction que des expériences préliminaires avaient déterminée.

Le courant électrique était produit par des éléments de Bunsen, dont le nombre a varié de 3 à 12. Les petites variations qu'éprouvait son intensité étaient incessamment corrigées, à l'aide d'une sorte de rhéostat.

Une première série d'expériences eut pour objet d'examiner si la proportionnalité admise entre l'intensité du courant et la quantité de gaz dégagée était également exacte ou également inexacte pour des intensités très-différentes les unes des autres. Les électrodes employées dans cette série d'expériences ont été des lames de platine de 40 millimètres de longueur sur 33 millimètres de largeur. On reconnut que la quantité d'oxygène augmente avec l'intensité du courant, un peu moins vite que ne l'exigerait la loi d'une exacte proportionnalité; la quantité d'hydrogène augmente, au contraire, beaucoup plus vite. Il résulte de là que, pour des intensités considérables, les gaz dégagés ne sont pas du tout dans les proportions qui conviennent à la composition de l'eau : il y a une perte très-visible d'oxygène. Le tableau suivant contient les données d'une suite d'ex-

---

(1) M. Will avait donné tous ses soins à la préparation de cet acide.

périences. La colonne marquée α contient les déviations de la boussole; les colonnes marquées H et O contiennent les quotients des quantités de gaz dégagées dans l'unité de temps par les intensités des courants (1).

α	H	O	α	H	O
° ′			° ′		
39.00	44,26	18,63	16.00	42,10	20,63
32.00	43,94	19,72	13.24	41,35	20,41
27.30	43,46	20,40	12.00	40,84	20,42
21.00	42,33	20,52	2.00	40,22	20,26
18.00	42,22	20,78			

La température à laquelle ont été faites toutes ces expériences a varié très-peu.

Une autre série d'expériences a eu pour objet l'influence de la température. Le voltamètre, placé dans une sorte de bain-marie, a été chauffé jusqu'à 90 degrés. On a conservé les mêmes électrodes que précédemment; on a eu soin, d'ailleurs, de donner toujours au courant électrique à peu près la même intensité. Le tableau suivant contient trois séries d'observations : T y désigne la température; α, H et O ont le même sens que ci-dessus; *d* désigne l'excès de l'hydrogène sur le double de l'oxygène:

PREMIÈRE SÉRIE.					DEUXIÈME SÉRIE.				
T	α	H	O	*d*	T	α	H	O	*d*
	° ′					° ′			
4°	34.03	44,08	17,94	+ 8,02	66°	43.00	44,91	22,46	− 0,00
20	33.00	43,43	18,90	+ 5,63	80	40.04	45,09	22,71	− 0,33
22	32.00	43,94	19,72	+ 4,05	82	40.01	44,53	22,32	− 0,11
35	34.27	43,98	21,36	+ 1,26	90	40.00	44,54	22,84	− 1,15
67	38.42	44,26	22,13	+ 0,00					

TROISIÈME SÉRIE.

T	α	H	O	*d*
17	12.00	40,68	20,17	+ 0,34
50	11.57	40,71	20,95	− 1,19
67	12.06	40,65	21,52	− 2,38

On voit, par ce tableau, que la température a peu d'in-

---

(1) Les nombres inscrits dans ce tableau ont été calculés sans tenir compte de l'inexactitude de la boussole des tangentes; mais cette inexactitude n'est pas assez forte pour altérer les conclusions qu'on tire de l'inspection du tableau. Il n'est pas besoin de dire que les volumes gazeux, immédiatement mesurés, ont été réduits à la température zéro et à la pression normale.

fluence sur le dégagement de l'hydrogène et qu'elle en a une très-marquée sur le dégagement de l'oxygène. Aux températures ordinaires, l'hydrogène est en excès par rapport à l'oxygène; à une température élevée, on obtient au contraire un excès d'oxygène. Cette influence de la température est d'autant plus évidente que le courant électrique est plus intense.

M. Meidinger a substitué à sa première dissolution d'acide sulfurique des dissolutions de densité variable. Une série d'expériences lui a donné les nombres du tableau suivant, où Δ désigne la densité de la dissolution :

Δ	α_σ	H	O
1,03	40.00	44,64	18,59
» (1)	40.03	44,64	18,26
»	40.00	44,02	16,96
1,4	40.00	44,04	15,74
1,07	39.18	44,81	22,18

On voit que la quantité d'hydrogène a été à peu près indépendante du degré de concentration de la liqueur. La quantité d'oxygène a été, au contraire, très-variable et généralement d'autant moindre, que la dissolution était plus concentrée.

Dans toutes les expériences où l'on a remarqué un défaut d'oxygène, il s'est produit une forte quantité d'ozone, ainsi que l'a témoigné l'odeur du gaz dégagé. Au contraire, lorsque la proportion d'oxygène a été normale par rapport à celle de l'hydrogène, il ne s'est presque point formé d'ozone. Ainsi, les conditions favorables à la production de l'ozone sont l'intensité du courant, la concentration de la liqueur acide et l'abaissement de la température. Ces remarques conduisaient à une hypothèse qui devait être discutée : on pouvait supposer que le défaut apparent d'oxygène tenait à la production de l'ozone, et qu'en conséquence l'ozone était de l'oxygène condensé. L'expérience n'a pas confirmé

(1) Les densités non indiquées dans la première colonne étaient comprises entre 1,3 et 1,4.

cette prévision. En mettant dans un tube gradué de l'oxygène fortement ozonisé, et chauffant un point du tube avec la lampe à esprit-de-vin, on a entièrement détruit l'ozone, sans modifier le moins du monde le volume du gaz. D'ailleurs, en absorbant la totalité de l'ozone à l'aide de l'iodure de potassium, M. Meidinger n'obtint jamais que de très-faibles diminutions de volume. L'ozone produite n'avait donc qu'un volume insignifiant par rapport à celui de l'oxygène. Enfin, on ne pouvait pas supposer que le défaut d'oxygène résultât d'une grande solubilité de l'oxygène ozonisé; car, même après la production d'un litre de gaz, l'acide sulfurique n'offrait pas la moindre odeur d'ozone.

Cependant il était nécessaire d'admettre que la dissolution acide contenait un principe particulier, car elle avait acquis la propriété de décomposer l'iodure de potassium. Les faits suivants démontrent que ce principe n'était autre chose que de l'eau oxygénée (1).

Premièrement, on sait que l'eau oxygénée a la propriété de décomposer l'iodure de potassium; on sait aussi qu'elle estparticulièrement stable lorsqu'elle se trouve en présence d'un acide et à une basse température, c'est-à-dire précisément dans les circonstences où l'oxygène dégagé est en défaut par rapport à l'hydrogène.

En second lieu, si la décomposition de l'acide sulfurique étendu a duré longtemps, on remarque, après l'interruption du courant, que l'électrode positive dégage de l'oxygène pur, et ce dégagement peut, dans certains cas, se prolonger jusqu'à plusieurs semaines. Si l'on transporte cette électrode positive dans de l'acide sulfurique qui n'ait pas été soumis à la décomposition, aucun dégagement de gaz n'a

(1) L'hypothèse d'une production d'eau oxygénée dans l'électrolyse n'est pas nouvelle. En 1834, dans ses recherches sur les décompositions électro-chimiques, M. Faraday avait remarqué que la décomposition de l'acide sulfurique en dissolution étendue ne donnait pas, à beaucoup près, une proportion d'oxygène équivalente à l'hydrogène; il avait attribué cette anomalie à la formation d'une certain quantité d'eau oxygénée. (*Transactior philosophiques* pour l'année 1834, page 91.)

lieu. Comme on sait d'ailleurs que le platine qui a servi d'électrode positive a acquis la propriété de décomposer l'eau oxygénée, on peut regarder cette expérience comme une preuve de la présence d'une certaine quantité d'eau oxygénée dans la liqueur.

Enfin, si l'on chauffe l'eau acidulée après avoir interrompu le passage du courant, on voit se produire un abondant dégagement d'oxygène, et lorsque ce dégagement s'est arrêté, la liqueur a perdu la propriété de réagir sur l'iodure de potassium.

Malgré l'instabilité de l'ozone et de l'eau oxygénée, ces produits se forment en quantité sensible, même quand on élève jusqu'à 200 degrés la température de l'acide sulfurique soumis à la décomposition. Ils se forment aussi dans la décomposition de l'eau distillée, au moins lorsque l'électrode positive est un fil fin de platine; si cette électrode est une lame, on ne peut constater ni l'un ni l'autre de ces deux corps dans le liquide. Les expériences ont été faites par M. Meidinger avec une pile de 4 éléments de Bunsen; il n'a d'ailleurs jamais obtenu qu'un très-faible dégagement de gaz.

Si l'on décompose, à l'aide d'une pile très-forte, l'acide sulfurique monohydraté, on obtient de l'ozone et de l'eau oxygénée dès les premiers instants de l'expérience; mais, au bout de quelque temps, les phénomènes changent de nature : l'acide s'échauffe; il se dégage de l'acide sulfhydrique, et il se dépose du soufre en abondance.

Ainsi la formation d'une certaine quantité d'eau oxygénée au pôle positif paraît expliquer complétement les anomalies que présente le dégagement d'oxygène. M. Meidinger a pensé que la réaction de cette eau oxygénée répandue dans la liqueur sur l'hydrogène dégagé au pôle négatif pouvait aussi expliquer les anomalies que présente ce dernier gaz. Si cette idée était exacte, il était à présumer que la proportion d'hydrogène absorbé par l'eau oxygénée [illegible]utant plus grande que le gaz, en se dégageant, of-

frirait plus de surface à l'action de la liqueur; elle serait donc plus grande avec des électrodes à grande surface, qu'avec de simples fils de platine. C'est, en effet, ce que l'expérience a montré. On a introduit dans un même circuit deux voltamètres, dont l'un avait pour électrodes les lames de platine ci-dessus indiquées, et l'autre deux fils assez fins; on les a remplis l'un et l'autre avec de l'eau acidulée déjà soumise pendant quelque temps à l'électrolyse, et on a fait passer le courant. Le premier voltamètre a donné 225 centimètres cubes d'hydrogène, tandis que l'autre en donnait 232. On a répété l'expérience avec deux voltamètres identiques, ayant tous les deux pour électrodes des lames de platine; mais, dans le premier, on a versé de l'eau acidulée parfaitement pure, et, dans le second, de l'eau acidulée déjà électrolysée, c'est-à-dire chargée d'eau oxygénée : tandis que le premier voltamètre donnait 240 centimètres cubes d'hydrogène, le second n'en donnait que 234. L'influence de l'eau oxygénée sur l'hydrogène dégagé était ainsi rendue manifeste.

L'absorption de l'hydrogène par l'eau oxygénée donne lieu à une expérience curieuse. Si l'on introduit l'électrode positive dans le tube où l'hydrogène s'est dégagé, on voit peu à peu le volume de gaz diminuer, par suite de l'action qu'exerce l'eau oxygénée formée pendant l'électrolyse. Dans une expérience, M. Meidinger a vu le volume de l'hydrogène se réduire de 234 à 210 centimètres cubes dans l'espace de vingt-quatre heures. Rien de pareil ne s'observait sous l'influence de l'électrode négative.

Après ces diverses observations, il ne restait à étudier que l'influence de la grandeur des électrodes. A cet effet, M. Meidinger a placé dans le même circuit un voltamètre à plaques et un voltamètre à fils, tous deux chargés avec de l'acide parfaitement pur. Il s'est toujours dégagé un peu moins d'hydrogène dans le premier que dans le second. Il convient donc de prendre pour électrode négative un fil fin

plutôt qu'une plaque de platine (1). L'influence de la dimension des électrodes sur l'oxygène dégagé est encore plus remarquable. Avec un fil de platine, le dégagement d'oxygène est très-affaibli : il est arrivé quelquefois à M. Meidinger de n'obtenir que le tiers de l'oxygène équivalent à l'hydrogène dégagé; en d'autres termes, la petitesse des électrodes est favorable à la formation de l'eau oxygénée. Toutefois, si l'on réduit tellement les dimensions de l'électrode positive que le passage du courant la porte à une température élevée, l'eau oxygénée et l'ozone cessent de se produire en grande quantité, et le dégagement d'oxygène devient plus considérable.

M. Meidinger formule comme il suit les conclusions de son Mémoire :

« L'électrolyse de l'eau acidulée d'acide sulfurique est toujours accompagnée d'une formation d'ozone et d'eau oxygénée. L'ozone se forme en quantités trop petites pour exercer une influence appréciable sur les mesures voltamétriques. Au contraire, l'eau oxygénée retient une proportion notable de l'oxygène développé par l'électrolyse. Comme il est impossible d'éviter complétement la formation de l'eau oxygénée, la mesure du volume de l'oxygène est peu propre à faire connaître l'intensité du courant.

» L'eau oxygénée peut réagir sur l'hydrogène dégagé à l'électrode négative. Il importe donc, avant chaque expérience, de débarrasser l'eau acidulée de l'eau oxygénée qu'elle peut contenir, si elle a déjà servi à l'électrolyse. On y parvient aisément par l'ébullition.

» On doit prendre pour pôle négatif un fil de médiocre grandeur, afin de réduire autant que possible la solubilité de l'hydrogène et d'empêcher la production des courants li-

(1) La substitution des fils aux plaques a encore un autre avantage. Avec des plaques, le dégagement des gaz est toujours accompagné de la production de courants dans la masse liquide, et ces courants entraînent une petite quantité de gaz en dehors du tube gradué.

quides qui entraîneraient un peu de gaz en dehors de l'éprouvette.

» A l'aide de ces précautions, le voltamètre est un instrument de mesure exact et éminemment commode. »

M. Meidinger cite une série d'expériences dans lesquelles les déviations de la boussole des tangentes ont été successivement 8° 29′, 16° 34′ et 30° 59′; les quotients des quantités d'hydrogène dégagés par les intensités ont été 41,69, 41,62 et 41,60.

Nous ne terminerons pas cette analyse sans rappeler que M. de la Rive s'était déjà occupé, en 1838, de l'influence des électrodes sur le dégagement des gaz (*Comptes rendus*, t. VII, p. 1061).

Résumé d'une Leçon de M. Faraday à l'Institution royale de Londres (1).

Les grandes lignes de télégraphie électrique qui existent maintenant en Angleterre ont permis à M. Faraday d'exécuter quelques expériences remarquables, très-propres à bien faire comprendre certains principes relatifs à la propagation de l'électricité.

L'établissement des télégraphes sous-marins et des lignes télégraphiques à fils souterrains a donné un grand développement à la fabrication des fils de cuivre recouverts de gutta-percha. Les bobines que l'on fabrique ont, en général, à peu près 800 mètres de longueur (un demi-mille anglais). On s'assure de la parfaite continuité du fil de cuivre en y faisant passer un courant voltaïque. On reconnaît aussi, à l'aide de la pile voltaïque, la parfaite continuité de l'enveloppe isolante de gutta-percha, et le procédé est digne d'attention. On suspend deux cents bobines à une série de barques rangées dans un canal, de façon que chaque bobine soit entièrement plongée dans l'eau, à l'exception d'une petite longueur de fil aux deux extrémités. On réunit ensemble les extrémités des bobines (dépouillées

---

(1) M. Faraday a fait cette leçon le 20 janvier 1854. Un résumé en a été distribué aux membres de l'Institution royale, et envoyé par M. Faraday à quelques personnes.

de l'enveloppe isolante), de manière à constituer un fil unique de 160 000 mètres de longueur, et l'on fait communiquer une des extrémités du fil avec un des pôles d'une pile, par l'intermédiaire d'un galvanomètre très-sensible : la pile, composée de 360 éléments zinc et cuivre, chargés avec de l'eau acidulée, est d'ailleurs parfaitement isolée et communique avec le sol par sa deuxième extrémité. Il est clair que, si l'isolement dû à l'enveloppe de gutta-percha n'est pas parfait, il s'établira un courant qui sera manifesté par le galvanomètre. En général, on obtient une déviation fixe de l'aiguille qui ne dépasse pas 5 degrés, et, si l'on réfléchit à l'énorme étendue de la surface de contact de la gutta-percha et de l'eau, on sera frappé de la perfection de travail qui est attestée par ce résultat.

Les choses étant disposées comme il vient d'être dit, si l'on supprime la communication de la pile et du long fil, on observe les phénomènes suivants : En touchant avec le doigt l'une ou l'autre des extrémités du long fil, on éprouve une commotion puissante; cette commotion *a une certaine durée*, et, en ne laissant durer qu'un instant le contact du doigt et du fil, on peut décomposer la commotion totale en une quarantaine de secousses successives. La commotion est encore sensible lorsqu'on laisse un intervalle de cinq minutes entre le moment où l'on sépare le fil de la batterie et le moment où on le touche avec le doigt. Si, au lieu de toucher une extrémité du fil, on la fait communiquer avec un galvanomètre, l'aiguille est fortement déviée. Cet effet est encore sensible lorsque l'intervalle entre l'expérience et la séparation du fil d'avec la pile est d'une demi-heure.

Ces divers phénomènes indiquent évidemment que le fil, après avoir communiqué avec un des pôles de la pile, est chargé d'une certaine quantité d'électricité qui met quelque temps à se décharger. Rien n'est d'ailleurs plus facile à comprendre : le fil de cuivre, l'enveloppe isolante et le liquide conducteur qu'il environne forment évidemment une bouteille de Leyde d'immense surface, qui, même en communiquant avec une source électrique de très-faible tension,

doit se charger d'une quantité d'électricité considérable. En effet, lorsqu'on suspend le fil dans l'air au lieu de l'immerger dans l'eau, c'est-à-dire lorsqu'on supprime l'armature externe de la bouteille de Leyde, tous les phénomènes disparaissent. Les phénomènes sont d'autant plus marqués que la pile voltaïque a un plus grand nombre d'éléments, et qu'en conséquence la tension électrique est plus forte à son extrémité isolée. La surface des éléments est, au contraire, indifférente (1).

Au moment où l'on fait communiquer l'une des extrémités du fil avec la pile, par l'intermédiaire du galvanomètre, l'aiguille est fortement déviée, et indique ainsi le passage de la quantité d'électricité qui est nécessaire pour charger l'appareil. Si, en supprimant la communication avec la pile, on laisse le galvanomètre attaché au fil, et qu'ensuite on fasse communiquer le galvanomètre avec le sol, une forte déviation, contraire à la précédente, manifeste la décharge.

Les mêmes expériences ont été faites par M. Faraday, à l'aide de 2400 kilomètres de fil enfoui dans le sol, qui constituent la ligne télégraphique de Londres à Manchester. En outre, ces fils lui ont servi pour des recherches entièrement nouvelles, plus importantes encore que les précédentes. Il y a, entre Manchester et Londres, quatre fils parallèles et souterrains, chacun de 600 kilomètres de longueur. A la station de Manchester, on a réuni les extrémités du premier et du second fil, ainsi que celles du troisième et du quatrième. A la station de Londres, on a attaché un galvanomètre à l'extrémité du premier fil, on a réuni les extrémités du second et du troisième par un deuxième galvanomètre, et, à l'extrémité du quatrième fil, on a attaché un troisième galvanomètre, communiquant d'ailleurs avec le sol; ensuite on a mis en rapport le premier galva-

(1) Dans une expérience de M. Faraday, le fil avait à peu près $1^{mm},6$ de diamètre, et la couche de gutta-percha $2^{mm},5$ d'épaisseur. Il résulte de là que la surface interne de l'espèce de bouteille de Leyde dont il s'agit avait environ 770 mètres carrés d'étendue, et la surface externe environ 3050.

nomètre avec l'un des pôles d'une pile, dont l'autre pôle communiquait avec le sol. L'aiguille du premier galvanomètre a été immédiatement déviée; mais celle du deuxième ne l'a été qu'au bout d'un intervalle sensible, et celle du troisième un peu plus tard encore. Environ deux secondes se sont écoulées avant que le courant électrique parût s'être propagé du premier au troisième galvanomètre. On a supprimé la communication du premier galvanomètre et de la pile : l'aiguille du premier galvanomètre s'est immédiatement rapprochée du zéro; celle du second n'a commencé à se déplacer qu'un peu de temps après, et celle du troisième plus tard encore. En établissant et supprimant la communication du premier galvanomètre avec la pile, à des intervalles suffisamment rapprochés, on peut, en quelque sorte, lancer dans le fil des ondes électriques successives, de telle façon que les trois galvanomètres soient traversés au même instant par trois ondes différentes. Enfin, si, après avoir supprimé la communication de la pile et du premier galvanomètre, on fait communiquer ce galvanomètre avec le sol, l'électricité dont le fil est chargé se décharge simultanément par ses deux extrémités, de façon que le premier et le troisième galvanomètre sont traversés par des courants électriques de directions opposées.

Si l'on essaye de répéter les expériences précédentes avec une ligne télégraphique dont les fils sont librement suspendus dans l'atmosphère, les effets obtenus sont très-peu marqués : les trois galvanomètres sont déviés ou reviennent au repos presque exactement au même instant.

On peut substituer aux trois galvanomètres de l'expérience précédente trois appareils télégraphiques de Bain (1).

---

(1) On sait que ce télégraphe se compose d'une bande de papier imbibé de ferrocyanure de potassium qui s'enroule sur un cylindre en passant sous la pointe d'un crayon de fer. Ce crayon communique avec le pôle positif de la pile, et toutes les fois que le courant passe, il se forme du bleu de Prusse au contact du crayon et du papier.

Si l'on interrompt le circuit à des intervalles très-rapprochés, l'appareil le plus voisin de la pile trace une ligne discontinue, composée de traits pleins et nettement séparés, produits pendant les intervalles où il y a communication avec la pile. Le second et le troisième appareil tracent, au contraire, une ligne composée de traits pleins, réunis par des traits déliés qui indiquent que l'électricité met un certain temps à sortir du fil. Si même les interruptions du courant sont suffisamment rapprochées, les traits fins deviennent égaux aux traits pleins, et l'appareil ne trace plus qu'une ligne continue.

Ces expériences confirment, de la manière la plus remarquable, une idée énoncée par M. Faraday à l'époque où M. Wheatstone fit connaître ses expériences sur la vitesse de l'électricité : « La vitesse de la décharge, *dans un même* » *fil métallique,* peut varier beaucoup, disait M. Faraday, » par suite des mêmes circonstances qui font varier cette » vitesse dans le blanc de baleine ou dans le soufre (1). Par » exemple, elle doit varier avec la tension ou l'intensité » de la première force impulsive.... Ainsi, si les deux » extrémités du fil métallique de M. Wheatstone étaient en » communication immédiate avec deux grandes surfaces » métalliques isolées...., je me hasarde à présumer que le » retard de l'étincelle moyenne sur les étincelles extrêmes » deviendrait plus sensible. Il deviendrait encore plus con- » sidérable si les deux surfaces dont il s'agit étaient l'arma- » ture interne et l'armature externe d'une grande bouteille » de Leyde (2). » Tel est précisément le cas du fil immergé dans l'eau ou enfoui sous la terre.

Ces considérations donnent de l'intérêt à la comparaison des vitesses de l'électricité mesurées, par divers observa-

---

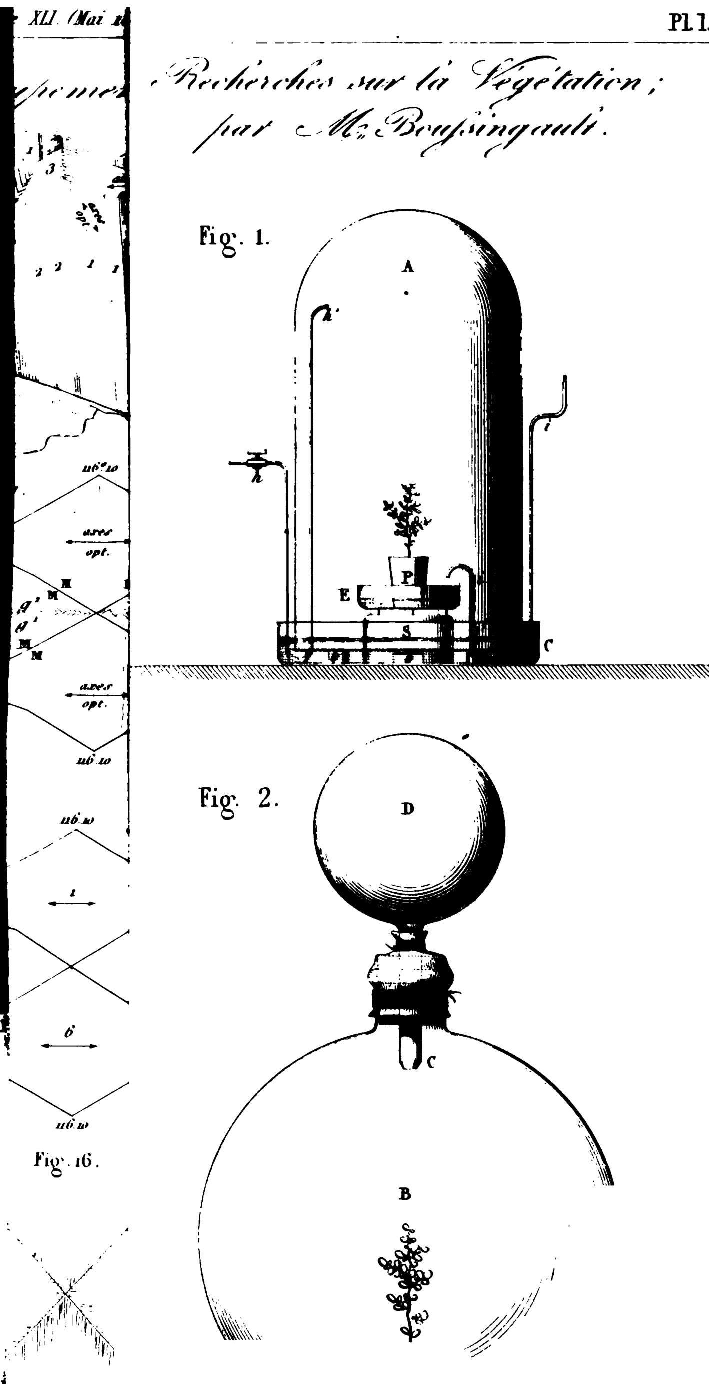
(1) M. Faraday avait récemment publié des recherches sur la propagation de l'électricité dans ces deux substances et les autres substances non conductrices. (*Experimental Researches in Electricity*, ser. XI.)

(2) *Experimental Researches in Electricity*, ser. XII, § 1333.

teurs, dans des fils métalliques. Le tableau suivant contient ces diverses déterminations :

NOMS des observateurs.	NATURE du fil métallique.	VITESSE en kil. par seconde.	INDICATION du recueil où les expériences ont été publiées.
M. Wheatstone........	Fil de cuivre.	460800	*Transactions philosoph.* pour 1835, p. 583.
MM. Fizeau et Gounelle.	Id.	180000	*Comptes rendus*, tome XXX, page 437.
Id.	Fil de fer....	100000	Id.
M. Mitchell...........	Fil de fer des lignes télégraph. américaines. ..	45600	*Philosophical Magazine* 3e série, t. XXXVI, page 284.
M. Walker...	Id.	30000	*Schumacher's Astron. Nachrichten*, année 1849, nº XXIX.
Les astronomes des observatoires de Greenwich et d'Édimbourg.	Fil de cuivre.	12200	»
Les astronomes des observatoires de Greenwich et de Bruxelles..	Fil de cuiv. en grande partie plongé dans la mer	4300	»

La plus grande partie des différences énormes qui se remarquent dans ce tableau s'explique, suivant M. Faraday, par l'influence des conducteurs voisins du fil. La vitesse peut varier de plus du centuple de sa valeur, selon qu'on considère un fil immergé sous l'eau, ou un fil suspendu à une grande distance du sol, ou un fil attaché le long d'une paroi solide conductrice.


Recherches sur la Végétation;
par Mr. Boussingault.
Fig. 1.
A
h
i
P
E
S
C
Fig. 2.
D
C
B
axes
opt.
Fig. 16.

SUR LES VITESSES RELATIVES DE LA LUMIÈRE DANS L'AIR ET DANS L'EAU ;

PAR M. LÉON FOUCAULT.

PRÉLIMINAIRES HISTORIQUES.

A l'époque où j'entrepris ce travail, la science possédait déjà trois méthodes différentes pour déterminer la vitesse de la lumière. L'astronomie a fourni les deux premières, fondées sur l'observation des éclipses des satellites de Jupiter, et sur le phénomène de l'aberration des étoiles. La troisième a été imaginée plus récemment par M. Fizeau, et rentre dans le domaine de la physique expérimentale. Sans atteindre au même degré de précision, ces diverses méthodes se contrôlent les unes les autres, de telle sorte qu'il ne peut plus subsister le moindre doute sur la véritable valeur de la vitesse de la lumière dans l'espace vide ou dans notre atmosphère. Quant aux vitesses que prend la lumière en pénétrant dans les milieux réfringents, elles n'étaient données que par le calcul, qui, interprétant la réfraction dans le système de l'émission ou dans le système des ondulations, donnait, selon l'hypothèse adoptée, des résultats bien différents. M. Arago, dès l'année 1838, fit le premier sentir l'importance d'une expérience qui, sans même conduire à la mesure exacte des vitesses de la lumière dans des milieux inégalement réfringents, mettrait seulement leur différence en évidence, et fixerait, par suite, l'opinion des physiciens sur la manière d'interpréter la réfraction. La méthode expérimentale que je vais décrire dans ce Mémoire, offrant la possibilité de mesurer la vitesse de la lumière dans un trajet très-court, permet d'opérer sur différents milieux, et donne la solution complète de l'importante question posée, il y a quinze ans, par M. Arago.

Mais, avant d'entrer en matière, il convient de jeter rapidement un coup d'œil sur l'ensemble des phénomènes naturels ou artificiellement produits, qui sont susceptibles de mettre en évidence la propagation successive des rayons lumineux.

En astronomie, les phénomènes se sont produits d'eux-mêmes; ils se sont d'abord montrés comme des anomalies; on ne les cherchait pas, on ne s'attendait pas à les rencontrer, on n'a eu qu'à les observer, et à les rapporter à leur véritable cause pour en déduire, par le calcul, le chiffre exprimant l'étonnante vitesse de la lumière. Ce résultat porte le caractère distinctif des œuvres de l'astronomie; il est empreint d'une haute précision, et l'on peut encore douter que les expériences faites à la surface de la Terre puissent prétendre un jour au même degré d'exactitude; jusqu'à présent, du moins, on n'a cherché qu'à contrôler approximativement par la physique les nombres fournis par les observatoires, et l'on s'estime heureux d'avoir obtenu des valeurs qui oscillent assez largement autour du chiffre véritable.

Le phénomène sensible qui dut révéler pour la première fois la vitesse de la lumière, se passe dans les limites de notre système planétaire; il a été observé et expliqué par Roëmer, dans le courant des années 1675 et 1676; il consiste, comme on sait, dans l'inégalité apparente des retours successifs des éclipses de satellites qui accompagnent Jupiter. Le premier de ces satellites surtout, à cause de son petit volume, de la rapidité de sa marche et de sa proximité de la planète, offre à l'observation le spectacle d'*immersions* dans l'ombre et d'*émersions* très-nettes et faciles à saisir. C'est un flambeau qui s'allume et qui s'éteint à des intervalles de temps réellement égaux, et que l'on observe à des distances variables. Entre l'opposition et la conjonction, istance de la Terre à Jupiter augmente de toute la valeur amètre de l'orbitre terrestre. Pendant cette période, les

émersions seules sont visibles et semblent de plus en plus tardives, par rapport aux instants équidistants où elles devraient paraître quand on les déduit du nombre d'éclipses qui arrivent pendant l'année entière. Entre la conjonction et l'opposition, la distance entre les deux planètes se réduit d'un diamètre de l'orbite terrestre, et pendant cette seconde période, on ne peut voir que les immersions, qui se précipitent de manière à rétablir une compensation exacte. La somme des retards pendant la période d'éloignement est égale à la somme des avances pendant la période de rapprochement, et chacune d'elles donne le temps qu'emploie la lumière à franchir le diamètre de notre propre orbite. Ce temps, mesuré directement aux instruments chronométriques, s'est trouvé égal à $16^m\ 26^s$; ce qui donne, en tenant compte de l'espace parcouru par la lumière, une vitesse de 79 572 lieues de 4 000 mètres, par seconde.

Cinquante années plus tard, Bradley arriva au même résultat, par l'étude approfondie d'un mouvement annuel auquel participent toutes les étoiles, et qui est désigné, dans la science, sous le nom d'*aberration*. En vertu de l'aberration, toutes les étoiles semblent déplacées vers le point du ciel où aboutit la tangente menée à l'orbite terrestre par le point qu'occupe la Terre à un moment donné et dans le sens même de son mouvement de translation. Le plan perpendiculaire à cette ligne trace sur la sphère céleste un grand cercle qui passe par toutes les étoiles pour lesquelles le déplacement dû à l'aberration acquiert sa valeur maximum. Autrement dit, toutes les étoiles qui nous envoient leur lumière dans une direction perpendiculaire à celle de notre propre mouvement, nous apparaissent le plus déviées possible dans le sens de ce mouvement, et écartées de leur position vraie d'un arc de $20'',4$. Le grand cercle considéré, accomplissant dans le cours d'une année sa révolution complète autour du diamètre qui passe par les pôles de l'écliptique, il en résulte non-seulement que toutes

les étoiles participent au phénomène de l'aberration, mais que pour chacune d'elles il acquiert deux fois par an sa valeur maximum.

Pour toutes les étoiles comprises dans le plan de l'écliptique, ce déplacement a lieu suivant un petit arc de grand cercle qui se confond avec une droite; pour les deux seules étoiles situées aux pôles mêmes de l'écliptique, ce déplacement s'effectue sur le contour d'un cercle; enfin, pour toutes les étoiles occupant des positions intermédiaires, l'aberration engendre des ellipses graduellement variées et qui présentent toutes les formes comprises dans la même espèce de courbe entre la ligne droite et le cercle.

A ces caractères remarquables, Bradley reconnut que la cause de l'aberration n'est pas dans les étoiles elles-mêmes, mais qu'il faut la chercher dans un principe unique, dans le principe lumineux qui nous met en relation avec les corps célestes, et dont la vitesse de propagation, déjà connue, ne peut être considérée comme infiniment grande par rapport à la vitesse de la Terre entraînée dans l'espace par son mouvement de translation.

Les deux vitesses sont comme 10,200 est à 1; conséquemment, lorsqu'une lunette est dirigée vers une étoile située sur le cercle d'aberration maximum, elle est entraînée dans un sens perpendiculaire à la direction de son axe, par le mouvement de la Terre; et pendant le temps que la lumière emploie à franchir la distance du centre optique de l'objectif à son foyer, l'oculaire de l'instrument s'avance parallèlement au plan focal, de la dix-millième partie environ de cette distance; il en résulte pour l'observateur un déplacement relatif de l'image de l'étoile, qui semble avoir été laissée en arrière, tandis que l'étoile elle-même paraît nécessairement déviée en sens inverse; la grandeur de ce déplacement, rapportée à la longueur focale de la lunette, est précisément la mesure de l'aberration.

Si l'on admet l'explication que je viens de rappeler, la

grandeur absolue de l'aberration exprime le rapport entre la vitesse de la lumière dans la lunette, et celle de la lunette elle-même participant au mouvement de la Terre; et, en effet, le chiffre obtenu par cette méthode s'accorde, à un centième près, avec celui que donne l'observation des satellites de Jupiter. Ainsi envisagée, l'aberration donnerait la vitesse de la lumière, non dans le vide planétaire, mais dans l'étendue qu'occupent les instruments; elle rendrait sensible la durée du parcours des rayons lumineux franchissant la longueur si restreinte de nos lunettes, les espaces célestes ne concourant que d'une manière indirecte au résultat final, pour offrir un point de mire placé à l'infini, et pour ainsi permettre le libre développement du mouvement de translation de la Terre.

Il ne m'appartient pas d'insister davantage sur ces glorieux travaux. Je n'ai voulu, en les rappelant, que les considérer au point de vue physique, et faire ressortir les conditions naturelles et indépendantes du concours de l'homme, qui ont fait naître, comme conséquence de la propagation successive de la lumière, des phénomènes sensibles et observables. Tout le mérite consistait à les saisir, à les mesurer avec précision et à les rapporter à leur véritable cause. Pour les physiciens, la tâche était plus étendue; ils avaient à imaginer et à réaliser, dans les espaces terrestres, un système d'expériences équivalant à celles que les astronomes ont trouvées toutes faites dans le ciel; aussi leur a-t-il fallu, avant de rien tenter, qu'ils fussent en possession du chiffre réel qu'ils cherchaient à contrôler.

Le premier physicien qui entreprit de mesurer la vitesse de propagation d'un agent impondérable à la surface de la Terre est M. Wheatstone; et, bien que ses expériences aient porté sur l'électricité et non sur la lumière, il est assuré de voir son nom attaché à la question résolue par l'emploi du miroir tournant. Cet instrument est, en effet, une des plus heureuses inventions de M. Wheatstone, et

l'on n'en connaît pas d'aussi puissant pour évaluer de petites fractions de temps.

En 1835, M. Wheatstone cherchait à déterminer la durée de l'étincelle électrique, la durée de son parcours dans l'air, et la durée de la transmission de l'électricité à travers un fil conducteur, ou, ce qui revient au même, le temps qui s'écoule entre les explosions de deux étincelles jaillissant en deux points éloignés d'un même circuit. Après avoir vainement fait tourner autour d'un axe les organes excitateurs des étincelles, dans l'espérance d'accroître leur largeur et d'altérer leurs directions et leurs positions respectives, il a songé à communiquer le mouvement de rotation à un simple miroir plan établi à une certaine distance des appareils excitateurs et fixes. Le miroir, en tournant autour d'une ligne passant par sa surface réfléchissante, donnait, de ces appareils, une image virtuelle qui cessait bientôt d'être distincte, à cause de la rapidité de son mouvement angulaire double de celui du miroir. Mais quand éclataient les étincelles, leur peu de durée fixait, dans le miroir, leurs images dont les apparences plus ou moins modifiées prenaient une signification facile à saisir. Si, par exemple, un long circuit excitateur destiné à décharger la bouteille de Leyde était interrompu en trois points, dans son milieu et près de chaque extrémité; si, d'ailleurs, il était replié de manière à ce que les trois interruptions fussent placées sur une même droite parallèle à l'axe de rotation du miroir, au moment de la décharge, les trois étincelles vues directement apparaissaient en même temps sans que rien pût faire soupçonner à l'observateur l'ordre dans lequel elles se succèdent réellement; mais, vues par réflexion dans le miroir tournant, le retard de l'étincelle moyenne et la simultanéité des étincelles extrêmes devenaient également manifestes, attendu que ces deux dernières se montraient encore sur une même verticale, tandis que l'étincelle moyenne, éclatant un peu

plus tard, était déviée dans le sens de la rotation du miroir.

M. Wheatstone a déduit de ce genre d'expériences une valeur de la vitesse de l'électricité qui ne s'accorde pas, il est vrai, avec les résultats de mesures plus récentes, mais dont les écarts sont indépendants du procédé optique qu'il a mis en usage. Si donc son travail offre encore matière à discussion, il ne semble pas que les objections puissent porter sur la propriété précieuse que possède le miroir tournant de séparer, par le déplacement angulaire de certaines images, les instants très-rapprochés qui correspondent aux apparitions de phénomènes instantanés. C'est donc à juste titre qu'à peine sorti des mains de l'inventeur, l'instrument de M. Wheatstone fut adopté par M. Arago, comme devant servir à juger par une épreuve décisive les deux théories qui se disputent l'explication des phénomènes lumineux. Tous les physiciens ont lu et relu la Note si intéressante dans laquelle le Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences a exposé et développé son magnifique projet, et j'imagine qu'en y réfléchissant profondément, ils ont dû arriver comme moi à cette conviction, que l'expérience conçue par M. Arago se tenait sur la limite des choses possibles, et qu'avant de réussir, elle aurait à subir quelque modification profonde.

M. Arago se proposait d'opérer sur deux rayons partant simultanément de deux sources situées sur une même verticale, et tombant, l'un à travers l'air, l'autre à travers un liquide, sur un miroir tournant; la marche des deux rayons étant inégalement rapide à travers les milieux différents, le miroir tournant aurait eu pour fonction de rendre distincts les instants de leur arrivée à sa surface réfléchissante. Voici, du reste, en quels termes M. Arago avait lui-même résumé ses idées :

« Deux points rayonnants placés l'un près de l'autre et sur la même verticale brillent instantanément en face d'un

miroir tournant. Les rayons du point supérieur ne peuvent arriver à ce miroir qu'en traversant un tube rempli d'eau; les rayons du second point atteignent la surface réfléchissante sans avoir rencontré dans leur course aucun autre milieu que l'air. Pour fixer les idées, nous supposerons que le miroir, vu de la place que l'observateur occupe, tourne de droite à gauche. Eh bien, si la théorie de l'émission est vraie, si la lumière est une matière, le point le plus élevé *semblera à gauche* du point inférieur; *il paraîtra à sa droite,* au contraire, si la lumière résulte des vibrations d'un milieu éthéré.

» Au lieu de deux seuls points rayonnants isolés, supposons qu'on présente instantanément au miroir une ligne lumineuse verticale. L'image de la partie supérieure de cette ligne se formera par des rayons qui auront traversé l'eau; l'image de la partie inférieure résultera de rayons dont toute la course se sera opérée dans l'air. Sur le miroir tournant, l'image de la ligne unique semblera brisée; elle se composera de deux lignes lumineuses verticales, de deux lignes qui ne seront pas sur le prolongement l'une de l'autre.

» L'image rectiligne supérieure est-elle moins avancée que celle d'en bas? paraît-elle à sa gauche?

» *La lumière est un corps.*

» Le contraire a-t-il lieu? l'image supérieure se montre-t-elle à droite?

» *La lumière est une ondulation!* »

Réduite ainsi à sa plus simple expression, l'expérience de M. Arago est facile à concevoir; il semble qu'il n'y avait plus qu'à se mettre à l'œuvre; mais c'est en suivant la discussion des conditions matérielles auxquelles il faut satisfaire, que l'expérimentateur entrevoit des difficultés sérieuses.

Quelle vitesse de rotation faut-il communiquer au mi-

roir? Quelle étendue d'air et d'eau convient-il de disposer sur le trajet des rayons pour que la lumière soit retardée ou accélérée dans sa marche à travers le milieu réfringent au point de donner, par réflexion, des images distinctes? Quelle source de lumière présentera la vivacité et l'instantanéité requises? Sur tous ces points, on trouve dans la Note de M. Arago les indications les plus précises.

En supposant qu'une déviation d'une demi-minute fût observable dans une lunette, une colonne d'eau de 14 mètres de longueur n'eût exigé, pour la produire, que mille tours du miroir par seconde. Mais, comme il fallait se ménager quelque latitude, comme des circonstances imprévues pouvaient dérouter les prévisions les plus réfléchies, M. Arago s'était réservé d'agrandir au besoin le phénomène par la multiplication des miroirs tournant alternativement en des sens différents, et destinés à se renvoyer successivement l'un à l'autre les deux faisceaux dont la divergence eût augmenté à chaque réflexion, et proportionnellement au nombre des miroirs. Il indiquait aussi, comme ressource précieuse, d'employer, au lieu d'eau, un milieu plus réfringent, le sulfure de carbone, qui n'est pas moins transparent.

En portant à quatre le nombre des miroirs, en ne cherchant que des déviations d'une demi-minute, et en laissant l'eau pour le sulfure de carbone, la longueur nécessaire du tube destiné à le contenir se réduisait finalement à $2^m,2$.

Il est évident que le nombre des miroirs et le nombre des tours, leur distance à la source, la différence des indices de réfraction des deux milieux traversés, et la grandeur de la déviation relative, sont autant de quantités assujetties à une dépendance mutuelle et faciles à enchaîner dans une même formule. On peut, sur le papier, les faire varier d'une manière arbitraire entre certaines limites, mais c'était au

tâtonnement à désigner les valeurs les plus favorables à l'observation.

La pièce la plus importante et la plus nouvelle de cet appareil était la machine qui devait communiquer aux miroirs le mouvement de rotation. La construction en fut confiée à M. Breguet, dont le talent garantissait une réussite complète. Après plusieurs années de travail, M. Breguet se trouva en mesure de montrer une machine composée de rouages à dents obliques, dont le dernier axe portait un miroir d'acier de 1 centimètre de diamètre; quand on appliquait sur le premier mobile une force motrice suffisamment grande, on voyait le miroir s'animer d'un mouvement de rotation très-rapide. Il était facile d'en apprécier la vitesse et de la déduire des mouvements lents et directement observables des premiers mobiles, et de s'assurer que l'axe porteur du miroir exécutait réellement 1 500 tours par seconde. Un jour M. Breguet essaya de supprimer le miroir, et il vit que le dernier axe ainsi soulagé pouvait acquérir une vitesse de 6 à 8 000 tours par seconde. On crut alors que la présence de l'air était l'obstacle qui empêchait le miroir de prendre une vitesse pareille, et l'on eut recours aux dispositions nécessaires pour faire marcher la machine dans le vide; mais, sous le récipient destiné à prévenir l'accès de l'air, la marche du miroir ne s'est pas accélérée comme on s'y attendait. C'est que la résistance provient surtout de la masse à mouvoir et de son excentricité sur l'axe de rotation; or la masse, il faut l'accepter; quant à l'excentricité, il paraît que les soins les plus minutieux apportés par le constructeur, n'ont pas suffi jusqu'ici à la rendre sensiblement nulle.

Je dois encore donner sur l'appareil de M. Arago un renseignement important, et indiquer comment on devait procéder à l'observation.

Quand on se borne à l'emploi d'un seul miroir agissant

par ses deux surfaces, ce qui est le cas le plus simple et le plus abordable, le double faisceau est toujours réfléchi, mais il l'est dans une direction quelconque, absolument indéterminée, ainsi que la position dans laquelle la lumière, en arrivant, rencontre la surface réfléchissante. Si, comme l'avait fait M. Wheatstone dans une autre circonstance, M. Arago avait cru devoir établir entre l'appareil excitateur de la lumière instantanée et l'appareil du miroir tournant, une dépendance qui ne permît aux éclats de se produire qu'au moment où le miroir occupe telle ou telle position plus ou moins bien déterminée, la direction du rayon réfléchi l'eût été également, et le champ d'observation, ainsi restreint entre certaines limites, aurait permis à un seul observateur de viser toujours utilement dans une direction connue d'avance. Mais, dans le projet de M. Arago, il n'était pas question d'établir une telle relation; l'illuminateur et le miroir tournant devaient conserver une indépendance complète, et laisser au hasard à décider de la direction des rayons réfléchis. C'est pourquoi il fallait multiplier les observateurs, et répéter l'expérience plusieurs fois par seconde, et un très-grand nombre de fois, jusqu'à ce qu'une heureuse coïncidence dirigeât les faisceaux réfléchis dans le voisinage de l'axe d'une des nombreuses lunettes braquées autour du miroir et visant toutes sur lui. En employant plusieurs miroirs indépendants les uns des autres, bien des éclats se seraient produits en pure perte avant que la réflexion eût lieu réellement sur tous, et la chance favorable à l'un quelconque des observateurs diminuait avec une grande rapidité. La disposition que j'ai adoptée a surtout pour but de lever toute incertitude sur la position des rayons réfléchis; mais, avant de la décrire, je dois encore parler de l'expérience de M. Fizeau, expérience par laquelle un physicien put mesurer, pour la première fois, la vitesse de la lumière se propageant dans l'air entre deux stations choisies à la surface de la Terre.

L'appareil imaginé par M. Fizeau présente à considérer deux parties distinctes : un système de deux lunettes visant l'une sur l'autre à très-grande distance, et destinées à limiter la course des rayons lumineux, et à les renvoyer exactement à leur point de départ; puis un disque tournant partagé à sa circonférence, à la manière des roues dentées, en intervalles égaux, alternativement vides et pleins, et susceptible de prendre, par l'action d'un moteur, des vitesses variables à volonté.

Les deux lunettes A et B sont dirigées l'une vers l'autre, de manière que l'image de l'objectif de chacune d'elles se forme au foyer de l'autre. La lumière provenant latéralement d'une source très-vive est dirigée dans l'axe du système par une glace sans tain inclinée à 45 degrés sur cet axe et placée entre l'oculaire et le foyer de la lunette A. Tout ce qui tombe de lumière sur l'objectif de A, après avoir traversé en son foyer le lieu de l'image très-petite de l'objectif de l'autre lunette B, se dirige vers celui-ci en obéissant à la loi des foyers conjugués. En vertu de la même loi, les rayons vont ensuite concourir au foyer de la seconde lunette B, en une image qui représente, sous de très-petites dimensions, l'objectif de la première; puis cette image tombant sur un miroir normal, le faisceau qui l'a formée se réfléchit sur lui-même, traverse successivement les deux objectifs, quelle que soit leur distance, et vient, en convergeant, repasser exactement au foyer de A, son point de départ. On constate aisément leur retour : en mettant l'œil à l'oculaire, on aperçoit une image très-petite, un point lumineux semblable à une étoile.

Le temps que la lumière emploie à traverser deux fois l'appareil dans toute sa longueur, dépend évidemment de la distance des deux lunettes; et quand on rend cette distance suffisamment grande, il devient sensible et mesurable par l'emploi du disque tournant.

La position à donner au disque est définie par la condi-

tion de rendre son axe de rotation parallèle à l'axe optique commun aux deux lunettes, et par la nécessité de faire passer les dents qu'il porte à sa circonférence par le point de rencontre des rayons qui se croisent au foyer de A avant et après leur excursion dans l'appareil.

Ces conditions étant satisfaites, le disque en tournant a pour effet d'opposer et de lever périodiquement un même obstacle au passage des rayons marchant en sens inverse, les uns pour aller, les autres pour revenir. Comme la vitesse de la lumière n'est pas infinie, comme la distance à parcourir est très-grande, les instants précis du départ et du retour d'un même rayon ne coïncident pas exactement; ils sont sensiblement postérieurs l'un à l'autre, et il est possible de donner au disque une vitesse telle, que tout rayon qui passe librement entre deux dents soit intercepté à son retour par une dent qui aura eu le temps de venir lui faire obstacle. Il est également possible de donner au disque telle autre vitesse, qui permette à tout rayon admis entre deux dents de repasser par un autre intervalle. Mais, comme les changements de vitesse ont lieu d'une manière continue, les phénomènes aussi varient peu à peu, et traversent graduellement leurs différentes phases. Au moment où le disque commence à se mouvoir, l'observateur aperçoit au foyer de l'oculaire le point lumineux brillant au point de concours des rayons réfléchis qui reviennent vers lui; puis en prenant un mouvement de plus en plus rapide, le disque détermine un affaiblissement progressif et même une extinction complète des rayons de retour. Par des vitesses toujours croissantes, à cette première éclipse succède un second éclat, puis une seconde éclipse, et ainsi de suite, autant de fois que le permet la puissance des moyens mécaniques dont on dispose. L'observation consiste à produire, à soutenir et à mesurer, au moyen d'un compteur inhérent à la machine, la vitesse de rotation correspondante à une éclipse dont on note le numéro d'ordre. La distance des

deux lunettes étant connue, donne la moitié de l'espace franchi par la lumière pendant le temps que le disque emploie à parcourir un espace angulaire mesuré pour la première éclipse, par l'arc sous-tendu par une seule dent, et mesuré pour les éclipses suivantes, par le même arc multiplié par le terme de la série naturelle des nombres impairs, correspondant au numéro d'ordre de l'éclipse observée.

M. Fizeau avait placé la lunette à oculaire dans le belvédère d'une maison située à Suresne, et la lunette à réflexion sur la hauteur de Montmartre, à une distance approximative de 8 633 mètres. Le disque, portant sept cent vingt dents, était monté sur un rouage mû par des poids; un compteur permettait d'apprécier la vitesse de rotation. La lumière était empruntée à une lampe à éther, dont la flamme, alimentée par l'oxygène, était projetée sur un fragment de chaux, de manière à y exciter une vive incandescence.

Les premiers essais tentés jusqu'à présent par cette méthode ont fourni une valeur de la vitesse de la lumière, peu différente de celle qui est admise par les astronomes. La moyenne, déduite de vingt-huit observations, donne, pour cette valeur, 70 948 lieues de 25 au degré.

Le travail de M. Fizeau date déjà de plus de trois années; il a paru sous forme d'extrait au mois de juillet 1849, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. Depuis cette époque jusqu'au moment où j'ai annoncé le succès de mon entreprise (30 avril 1850), on n'a rien publié, que je sache, concernant le même sujet. Si le résumé que je viens de tracer n'est pas encore complet, j'ai du moins cette confiance que les faits y sont appréciés d'une manière équitable. En rappelant parmi les astronomes les noms illustres de Roëmer et de Bradley, en citant parmi les physiciens contemporains des noms tels que ceux de MM. Wheatstone, Arago et Fizeau, auxquels est venu se joindre tout naturel-

lement celui de l'habile mécanicien M. Breguet, je crois avoir décrit l'état où se trouvait ce rameau de la science physique au moment où j'ai commencé à m'en occuper activement, et à mettre à exécution un projet conçu depuis plusieurs années, dans le but de mesurer directement la vitesse de la lumière dans l'air et dans des milieux plus réfringents.

MÉTHODE GÉNÉRALE POUR MESURER LA VITESSE DE LA LUMIÈRE DANS LES MILIEUX TRANSPARENTS. — VITESSES RELATIVES DE LA LUMIÈRE DANS L'AIR ET DANS L'EAU.

Le propre de la nouvelle méthode qui me reste à décrire est d'offrir le moyen d'opérer à petite distance, et d'évaluer le temps qu'emploie la lumière à franchir un intervalle de quelques mètres. Pour la définir nettement, aussi bien que pour la distinguer de celles qui ont été proposées auparavant, il suffit d'énoncer son caractère essentiel, lequel consiste dans l'*observation de l'image fixe d'une image mobile*.

Le miroir tournant, associé à un objectif de lunette, donne aisément une image mobile d'un objet fixe; mais, ce qui n'est pas moins vrai, quoique moins évident peut-être, c'est qu'au moyen d'une réflexion sur un miroir fixe, le même système optique est très-propre à redonner une image fixe de l'image mobile.

Je vais d'abord établir ce premier point, après quoi je montrerai que le mouvement de rotation du miroir produit un déplacement de l'image fixe, *une déviation* qui donne la vitesse de la lumière dans le milieu traversé en fonction de quantités faciles à mesurer.

Le changement de milieu, toutes choses restant égales d'ailleurs, doit modifier la déviation, de manière à montrer comment la vitesse de la lumière se lie aux indices de réfraction. J'insisterai sur ce genre de comparaison, qui est le but principal de ce travail, et je ferai connaître la disposi-

tion qui permet d'opérer sur plusieurs milieux à la fois, et d'observer simultanément et comparativement les déviations correspondantes. Je compléterai ensuite la description des appareils, et j'y joindrai le détail des précautions nécessaires pour assurer le succès de l'expérience et favoriser l'exactitude des mesures.

Disposition générale de l'expérience.

On place sur une même ligne horizontale : 1° une mire formée par un fil fin de platine tendu au milieu d'une petite ouverture carrée de 2 millimètres de côté, taillée dans une lame opaque ; 2° le centre optique d'un objectif achromatique ; et 3° le centre de figure d'un miroir plan, susceptible de tourner autour d'un axe vertical passant très-près de sa surface réfléchissante. On dirige et l'on fixe par un héliostat un faisceau de lumière solaire dans l'alignement de ces trois pièces. La mire laisse alors passer une certaine portion de lumière qui se rend sur l'objectif placé à une distance un peu moindre que le double de sa distance focale principale ; réfractée par cet objectif, la lumière se réfléchit sur le miroir plan et va former dans l'espace une image amplifiée de l'ouverture et de son fil. Comme on dispose à volonté de la distance de l'objectif à la mire, on fait varier par suite arbitrairement la distance de son image au miroir, et, quand celui-ci vient à tourner, l'image se meut dans l'espace sur une circonférence dont le rayon peut prendre telle étendue qu'on voudra.

Ainsi s'obtient l'image mobile dont on peut recevoir et distinguer la trace sur un écran. Pour obtenir l'image fixe, il faut placer sur la circonférence décrite par l'image mobile, la surface réfléchissante d'un miroir sphérique concave tellement orienté, que son centre de courbure vienne coïncider avec le centre de figure du miroir tournant ; quand cette condition est remplie, le faisceau tournant est réfléchi sur lui-même pendant tout le temps qu'il ren-

contre le miroir concave dont tous les éléments sont normaux à son axe; et, de plus, le faisceau continue à remonter l'appareil jusqu'à la mire, son point de départ, qu'il recouvre d'une image droite et de grandeur naturelle, tous les points de l'image se superposant aux points homologues de la mire elle-même.

En effet, soient ab, *fig.* 1, *Pl. II*, un objet, et $a'b'$ son image, formée par l'objectif L et tombant à la surface réfléchissante d'un miroir concave M; soit c le point de l'espace où l'on placera plus tard le centre de figure d'un miroir tournant : si le miroir concave a son centre de courbure au point c, le faisceau réfléchi à sa surface ira repasser en majeure partie par l'objectif pour reformer sur l'objet ab une image droite et de grandeur naturelle; car, du moment où la lumière retourne vers l'objectif, l'image $a'b'$ devient un objet dont le point a' est au foyer conjugué de a, et le point b' au foyer conjugué de b. Donc, toute lumière revenant de a' et passant par l'objectif, doit se rendre en a; toute lumière revenant de b' doit se rendre en b, et ainsi de même pour tous les autres points : donc l'objet ab est recouvert d'une image égale à lui-même et semblablement située.

Maintenant, on place le miroir plan m sous une obliquité quelconque; et pour savoir où va se former l'image réfléchie $a''b''$, on a recours à une construction bien connue : on prolonge la trace $c\mu$ du plan du miroir et l'on détermine, pour les points $a''b''$, les positions symétriques d'un côté de ce plan avec celles qu'occupent, de l'autre côté, les points $a'b'$; on place alors le miroir concave en M' et on l'oriente en faisant tomber son centre de courbure au point c; le faisceau lumineux retourne alors au miroir plan, de là vers l'objectif, comme s'il provenait de $a'b'$, et il va former définitivement une image de l'objet ab sur l'objet lui-même.

Cette construction donne le même résultat pour toute obliquité du miroir plan, car la démonstration est indé-

pendante de la valeur de l'angle d'incidence; donc il est indifférent que l'image mobile tombe en $a''b''$ ou en $a'''b'''$, et quelle que soit sa position à la surface du miroir M′, l'image, en retour, coïncide invariablement avec l'objet *ab*. Pour constater, par expérience, l'invariabilité de position de cette image, on place obliquement à l'axe de l'objectif L, entre celui-ci et l'objet *ab*, une glace épaisse à faces parallèles dont la surface *g* donne, par voie de réflexion partielle, une image $\alpha\beta$ facile à observer. Examinée avec un oculaire O, l'image $\alpha\beta$ garde absolument la même position, quelle que soit la direction mobile du faisceau comprise entre les deux miroirs plan et concave; elle est donc bien réellement *l'image fixe d'une image mobile*.

Dans l'appareil qui a servi, l'objet *ab* est la mire, *fig.* 5, telle qu'elle a été décrite; l'objectif L a $1^m,90$ de foyer, et l'oculaire à micromètre, *fig.* 10, grossit de 10 à 20 fois; le miroir tournant a 14 millimètres de diamètre, et le rayon de courbure du miroir concave est de 4 mètres. La distance du miroir tournant à l'objet peut varier dans des limites très-étendues, et la position de l'objectif est donnée par la nécessité de placer l'objet et la surface du miroir concave à deux de ses foyers conjugués.

Mettons actuellement le miroir en marche et faisons-le tourner d'abord lentement d'une manière continue, dans le sens indiqué par la flèche, *fig.* 1.

L'angle d'incidence variant progressivement et l'angle de réflexion devant rester toujours égal à celui-ci, le faisceau réfléchi tourne autour du point *c*, comme le miroir, mais avec une vitesse angulaire double; l'image circule sur sa circonférence de cercle, et à chaque tour du miroir plan, elle passe une fois sur le miroir concave en faisant naître, pour l'observateur, l'image $\alpha\beta$, qui reste éteinte pendant tout le temps compris entre deux passages consécutifs. Aussi, quand le nombre des tours du miroir est inférieur à 30 par seconde, l'image ne brille-t-elle que par intermittences;

par des vitesses supérieures, les apparitions se succèdent assez rapidement pour se confondre les unes avec les autres à cause de la persistance des impressions visuelles : l'image $\alpha\beta$ semble alors permanente, et son intensité est réduite, pour l'observateur, dans le rapport de la circonférence entière à la moitié de l'arc réfléchissant du miroir concave.

Mais quand le miroir tourne suffisamment vite, un autre effet se produit, et l'on voit apparaître le phénomène important de la *déviation*. L'image $\alpha\beta$ se déplace sous le trait du micromètre oculaire et dans un sens tel, qu'on la dirait entraînée par le mouvement du miroir. Ce déplacement montre que la durée de la propagation de la lumière entre les deux miroirs n'est pas nulle, et qu'elle peut être mesurée par la grandeur de la déviation elle-même.

Pour simplifier la démonstration, réduisons la source de lumière à un point unique a, *fig.* 2, ne considérons que le rayon central ac du faisceau qui s'engage dans l'appareil, et étudions sa marche au moment où le miroir tournant se présente sous l'incidence voulue pour l'envoyer faire image en un point a' sur un élément normal quelconque de la surface du miroir concave M. Réfléchi sur lui-même, ce rayon vient retrouver le miroir plan, mais déjà celui-ci a tourné, et le rayon, en s'y réfléchissant une seconde fois sous une incidence nouvelle, prend une direction nouvelle aussi, qui ne lui permet plus de former image à son point de départ, mais qui l'oblige à donner en a_1 une image déviée dans le sens du mouvement de rotation, et, par suite, une image α' également déviée pour l'observateur.

Il est facile de voir comment la grandeur de cette déviation est liée à la vitesse de la lumière, au nombre de tours du miroir dans l'unité de temps et aux distances qui séparent les différentes pièces de l'appareil.

Désignons par r la distance oa du centre optique de l'objectif à la mire, par l et l' les distances du miroir tournant au miroir fixe et au même centre optique o ; nommons n

le nombre de tours du miroir par seconde, π le rapport de la circonférence au diamètre, et V la vitesse de la lumière ou l'espace qu'elle parcourt en une seconde; appelons d l'arc de déviation aa_1 égal à $\alpha\alpha'$, et prenons ω pour désigner l'angle dont le miroir a tourné pendant le temps qu'emploie la lumière pour aller et venir entre les deux miroirs.

Afin d'avoir l'angle de déviation δ exactement double de l'angle ω, je commencerai par négliger la distance l', c'est-à-dire par supposer l'objectif placé à une distance insensible du miroir tournant. Dans cette hypothèse, si l'on imprime au miroir une vitesse de n tours par seconde, la déviation d que l'on observe fera connaître l'angle $\omega = \frac{\delta}{2}$, dont tourne le miroir pendant que la lumière franchit la distance $2l$. Le rapport de l'angle ω a n fois quatre angles droits, ou le rapport de la déviation d à $2n$ fois la circonférence entière $2\pi r$ est alors égal au rapport de la distance $2l$ à celle que franchit la lumière en une seconde, ou égal à $\frac{2l}{V}$, ce qui donne

$$d = \frac{8\pi lnr}{V}.$$

Mais, en réalité, l'objectif ne se confond jamais avec le miroir tournant, et même l'expérience exige qu'on établisse entre eux une distance telle, que la déviation en est notablement diminuée. La correction qu'il faut faire subir à la valeur ci-dessus ressort clairement de la construction représentée dans la *fig.* 2.

On prolonge les traces $c\mu$, $c\mu'$ du plan du miroir tournant dans les deux positions qu'il occupe aux instants précis qui limitent la durée d'une excursion de la lumière vers le miroir concave, et l'on construit, relativement à ces traces, les points a'' et a''' symétriques du point a'. L'angle $a''ca'''$ est bien alors égal à 2ω, et serait égal aussi à l'angle

de déviation, si l'objectif avait son centre appliqué en c; mais comme, en réalité, cette condition ne peut être remplie, et comme l'objectif est toujours placé à une certaine distance l' du miroir, l'angle de déviation égal à l'angle opposé $a''oa'''$ est moindre que $a''ca'''$ égal à 2ω. Ces angles étant très-petits et aux sommets de deux triangles qui ont même base $a''a'''$, donnent sensiblement, avec leurs hauteurs l et $l+l'$, la proportion

$$\delta : 2\omega :: l : l+l';$$

d'où il suit qu'au lieu d'avoir simplement

$$\delta = 2\omega, \quad \text{on a} \quad \delta = 2\omega \times \frac{l}{l+l'}.$$

En conséquence, il vient pour la véritable valeur de la déviation,

$$d = \frac{8\pi l^2 nr}{V(l+l')},$$

et, pour la vitesse de la lumière,

$$V = \frac{8\pi l^2 nr}{\delta(l+l')}.$$

Cette formule peut servir en effet à calculer la vitesse de la lumière dans l'air avec une approximation qui dépend de la précision avec laquelle on mesure la déviation, ainsi que les diverses quantités représentées par les lettres l, l', r et n.

On arrive à la même expression en raisonnant de cette autre manière : la vitesse de la lumière est l'espace qu'elle parcourt dans l'unité de temps

$$V = \frac{e}{t};$$

or

$$e = 2l, \quad t = \frac{\delta(l+l')}{4\pi lnr}:$$

remplaçant e et t par leurs valeurs, on trouve, comme

précédemment,

$$V = \frac{8\pi l^2 nr}{\delta(l+l')}.$$

La même méthode s'applique à la mesure de la vitesse de la lumière dans tout milieu homogène et transparent que l'on placerait entre le miroir tournant et le miroir concave. Le milieu seul venant à changer sur toute la longueur de ce trajet, la déviation varierait dans le simple rapport des vitesses de la lumière dans le nouveau et dans l'ancien milieu. Si, par exemple, on remplit d'eau l'espace compris entre les deux miroirs, sans rien changer du reste, l'indice de réfraction de l'eau étant sensiblement égal à $\frac{4}{3}$, la déviation doit augmenter dans le rapport de 3 à 4, pour confirmer la théorie des ondulations, ou diminuer dans le rapport de 4 à 3 pour justifier le système de l'émission.

Mais quand on interpose une colonne d'eau comprise entre deux plans parallèles, on est obligé de laisser entre ces deux plans et chacun des miroirs une certaine distance; alors la distance l se trouve partagée en deux parties, l'une P occupée par le milieu réfringent, et l'autre Q où l'air persiste. En pareil cas, la déviation observée donne seulement la vitesse moyenne U de la lumière dans un espace occupé en partie par l'air et en partie par l'eau. Mais comme la vitesse V dans l'air est déjà connue, comme la vitesse moyenne U s'obtient de la même manière, comme on peut mesurer directement les longueurs P et Q, dont la somme est égale à l, on obtient facilement la vitesse V' de la lumière dans l'eau. En effet, la vitesse moyenne de la lumière dans le trajet P + Q est

$$U = \frac{(P+Q)VV'}{PV+QV'};$$

d'où l'on tire

$$V' = \frac{PVU}{(P+Q)V-QU}.$$

Au reste, pour trancher la question, qui intéresse à un si haut point la théorie, il n'est pas nécessaire de mesurer la vitesse de la lumière dans l'eau, ni de se préoccuper des moyens d'y parvenir; il suffit de constater dans quel sens la déviation qui se produit en opérant uniquement dans l'air, se modifie quand on interpose une colonne d'eau assez longue pour produire un effet sensible; mieux vaut encore disposer dans l'appareil deux lignes d'expériences, l'une pour l'air seul, l'autre pour l'air et l'eau, et observer simultanément les deux déviations correspondantes. La comparaison en devient alors tellement facile, qu'il est inutile de procéder à aucune mesure : on dispose les choses comme elles sont représentées dans la *fig.* 3.

J'éviterai encore de compliquer le tracé géométrique de l'expérience, en réduisant, comme précédemment, le faisceau de lumière à son rayon central; il est bien entendu que son point de départ, marqué en a, est toujours la mire, *fig.* 5, formée par une ouverture carrée, traversée en son milieu par un fil vertical, et dont l'image vue à l'oculaire offre l'aspect représenté *fig.* 6.

A droite et à gauche du faisceau direct, et sur la trajectoire de l'image mobile, on place deux miroirs concaves M et M', dont les surfaces appartiennent à la même sphère ayant son centre en c. Chacun d'eux limite une distance, une ligne d'expérience qui s'étend de sa surface à celle du miroir tournant.

Le rayon mobile trouve alors à se réfléchir à chaque tour dans deux directions différentes, et quand il tombe sur M, et quand il tombe sur M'; par suite, le nombre des apparitions de l'image α se trouve doublé; autrement dit, cette image est en réalité produite par la superposition des impressions de deux images, l'une due au passage de la lumière suivant la ligne cM, l'autre due à son passage suivant cM'. Tant que les longueurs cM et cM' sont maintenues égales, tant que les milieux, traversés de part et d'autre,

sions produites par les réapparitions rapides de l'image formée après le parcours complet de la lumière dans l'air, et appelant *image dans l'eau* la superposition des impressions de la lumière dirigée dans l'autre voie, je vais montrer comment on les rend distinctes l'une de l'autre dans toutes les phases de l'expérience.

Faisons tourner le miroir à raison de plus de trente tours par seconde, afin d'avoir, en mettant l'œil à l'oculaire, une impression continue. Si l'on masque le miroir M', on ne voit que l'image dans l'air; si, au contraire, l'on transporte l'obstacle au devant du miroir M, on ne voit que l'image dans l'eau, et pour que l'une ou l'autre soit entièrement visible, *fig.* 6, il faut que le miroir concave, soit le miroir M', *fig.* 4, reste découvert dans toute la hauteur de la trace *h* de l'image mobile à sa surface. Veut-on réduire la hauteur de l'image perçue, on n'a qu'à placer comme en M, *fig.* 4, au devant du miroir concave, un écran percé d'une fente dont la hauteur soit moindre que celle de la trace *h*; nécessairement l'image perçue se réduit d'autant, et prend l'aspect représenté *fig.* 7.

Couvrons donc le miroir M de son écran fendu, dégageons complétement le miroir M', faisons tourner le miroir mobile assez vite pour confondre les impressions sans donner encore de déviation sensible; il est évident que l'image perçue sera formée de la superposition de l'image dans l'eau conservant toute sa hauteur, son intensité et sa couleur propre, et de l'image dans l'air, plus vive et plus basse, traversées toutes deux par le même trait vertical et rectiligne : *α* sera une image résultante, telle que celle représentée *fig.* 8.

Pour compléter l'appareil, il ne reste plus qu'à placer au foyer de l'oculaire un verre plan marqué d'un trait vertical qui, pour une rotation lente ou même nulle du miroir tournant, se confonde avec le trait médian, image du fil de la mire. Alors on peut lancer le miroir à toute vitesse, et

à mesure que sa rotation s'accélère, on voit l'image se transporter en masse et se disloquer, ainsi que dans la *fig.* 9; le trait fixe appartenant à l'oculaire, reste là comme point de repère très-propre à faire juger des grandeurs absolues et relatives des deux déviations.

En fait, la déviation de l'image médiane est toujours *moindre* que celle des portions visibles de l'image verte, qui la dépasse en haut et en bas. Si, par exemple, on adopte pour l'expérience les données suivantes :

$$r = 3^{\mathrm{m}} \qquad n = 500$$
$$l = 4^{\mathrm{m}} \qquad P = 3^{\mathrm{m}}$$
$$l' = 1^{\mathrm{m}},18 \qquad Q = 1^{\mathrm{m}}$$

on a pour l'image blanche une déviation de $0^{\mathrm{mm}},375$, et pour l'image verte une déviation de $0^{\mathrm{mm}},469$; leur différence ne peut évidemment pas échapper à l'observation.

Mais l'image blanche, c'est l'image dans l'air, et sa déviation donne la mesure de la durée du séjour de la lumière entre les deux miroirs; l'image verte, c'est l'image dans l'eau, et sa déviation donne aussi la mesure du temps correspondant à une même distance parcourue. Nous arrivons donc à cette conclusion définitive et à tout jamais inconciliable avec le système de l'émission :

Le lumière se meut plus vite dans l'air que dans l'eau.

Description des appareils.— Détails pratiques sur la mise en expérience.

Dès que j'eus résolu d'aborder cette opération délicate, mon premier soin fut de me procurer un moteur spécial pour communiquer au miroir un mouvement de rotation rapide et persévérant. M. Wheatstone, l'inventeur du miroir tournant, employait une machine qui agissait comme une sorte de rouet au moyen d'un cordon embrassant les circonférences inégales d'une roue motrice et d'une petite

poulie solidaire avec l'axe du miroir; il obtenait ainsi une vitesse de 6 à 800 tours par seconde. M. Breguet, chargé par M. Arago de réaliser une vitesse plus grande encore, a construit la machine déjà citée qui a paru à l'Exposition des produits de l'industrie pour l'année 1844. L'application de l'engrenage de White aux derniers mobiles, et l'extrême légèreté du miroir, permirent d'atteindre des vitessses de 1 000 à 1 500 tours par seconde. Au moment de choisir entre les deux systèmes, j'ai redouté les effets destructeurs de ces divers modes de communication de mouvement; j'ai craint de ne pas pouvoir modifier à volonté la vitesse suivant le besoin, et la maintenir constante pendant un temps suffisamment long. J'ai pensé, au contraire, obtenir vitesse, solidité et régularité de marche en adoptant une petite machine qui utilise l'écoulement des gaz par les orifices étroits.

Cette machine consiste en une petite turbine à vapeur, *fig.* 11, assez comparable à la sirène, mais qui donne comparativement peu de son. Le même axe, sur lequel est fixée la couronne des palettes exposées à l'action du fluide, porte aussi le miroir, ce qui réduit toute la partie mobile de l'appareil à une pièce unique sur laquelle ont dû se concentrer tous les soins du constructeur, sur laquelle doit porter également toute la surveillance de l'expérimentateur. En jetant les yeux sur la figure, on saisit au premier coup d'œil la disposition générale de la machine.

Au milieu se trouve une sorte de chambre qui communique avec le générateur de vapeur. Cette chambre, représentée en détail *fig.* 12 et 13, est échancrée de manière à permettre d'ôter et de remettre l'axe à sa place sans démonter les annexes qu'il porte; elle repose, *fig.* 11, sur deux colonnes réunies inférieurement par une traverse; une arcade la surmonte dans le but d'offrir avec la traverse inférieure les deux points d'appui qui déterminent la position de l'axe du mobile. Cet axe est terminé en pointe à ses

[illegible] chaudes. [illegible] par les con- [illegible] au milieu [illegible] en [illegible] l'huile [illegible] en haut

[illegible] la plus [illegible] par l'in- [illegible] la pression [illegible]. Sous l'in- [illegible] canal de [illegible] l'axe. Le [illegible] pression, mais [illegible] le son [illegible] pe- [illegible] les parois [illegible] un réser- [illegible] par l'air [illegible] extrémités [illegible]

[illegible]

[illegible] et [illegible] [illegible] par [illegible] sons

inverse de l'inclinaison des palettes du disque tournant. Comme ce disque est placé très-près de la paroi sous-jacente, le fluide qui s'écoule des orifices fixes est obligé de changer de direction et produit une réaction qui sollicite successivement toutes les aubes à circuler dans le même sens, autour de leur centre commun.

Il eût été plus conforme à la théorie d'employer des aubes courbes, mais j'en ai été détourné par les difficultés qu'on aurait rencontrées pour les construire avec toute la régularité désirable; d'ailleurs il ne s'agit pas, en pareille circonstance, de réaliser un effet utile, mais bien d'obtenir une certaine vitesse. Or, comme la force motrice est à discrétion, on arrive facilement, avec des aubes plates, à réaliser les vitesses que comportent la délicatesse des pivots et la résistance de la matière au développement excessif de la force centrifuge. En laissant écouler la vapeur sous une pression d'une demi-atmosphère seulement, on fait prendre au mobile une vitesse de 6 à 800 tours; le calcul et la manifestation de certains phénomènes s'accordent à montrer qu'il ne serait pas prudent d'aller beaucoup au delà. Quand on compare ce résultat à celui qu'a obtenu M. Breguet, il semble que la turbine à vapeur reste en arrière de la machine à roues dentées; mais si l'on compare les dimensions des miroirs entraînés dans les deux cas, on trouve que l'avantage est encore à la nouvelle machine : pour l'observation, il vaut mieux faire 800 tours avec un miroir de 14 millimètres, que 1 200 tours avec un miroir de 10 millimètres de diamètre.

Dans sa partie inférieure, *fig.* 11, l'axe est interrompu par un anneau dans lequel on enchâsse un ou deux miroirs placés dos à dos; des viroles à vis les maintiennent en place, en exerçant une pression modérée; les miroirs sont en verre, taillés dans une même glace parallèle et argentés sur les faces qui ont appartenu au même côté de la glace. L'étamage au mercure ne résiste pas à une rotation de plus de

200 tours par seconde, même après s'être consolidé par le temps et après être demeuré deux ou trois années en repos. La partie réfléchissante de l'amalgame qui reste toujours liquide, chassée par la force centrifuge, se réfugie vers les bords, s'écoule dans la monture, et l'on voit apparaître au milieu du miroir une bande mate, qui s'étend de proche en proche, et finit par envahir la surface tout entière : voilà pourquoi il a fallu recourir à l'étamage solide, à l'argent tel qu'on commence à l'appliquer régulièrement dans le commerce.

Entre l'anneau récepteur des miroirs et la chambre à vapeur, l'axe reparaît dans une étendue suffisante pour recevoir un dernier annexe de forme triangulaire, et muni de trois vis susceptibles de se déplacer dans le sens vertical. Cet organe est destiné à rétablir après coup, par la distribution de sa masse, la coïncidence de l'axe d'inertie du système tournant, avec son axe de figure. En cela il joue un rôle très-important. Quelque soin qu'on apporte dans la construction pour rendre le mobile parfaitement symétrique, l'hétérogénéité de la matière ne permet pas de faire passer d'emblée l'axe d'inertie par les pointes qui déterminent l'axe de rotation. L'appareil vibre en tournant; il se produit un son dont l'intensité menace les pivots d'une prompte destruction. L'adjonction du *compensateur d'inertie* permet de remédier à cet inconvénient redoutable. Un coup de lime, appliqué méthodiquement sur un ou deux des trois sommets du triangle, ramène d'abord le centre de gravité du système sur l'axe de figure, qui déjà croise ainsi l'axe d'inertie. Pour redresser ce dernier et le faire coïncider avec l'autre, il n'y a plus qu'à déplacer convenablement deux des vis du compensateur (1).

---

(1) Voici comment on procède à ces deux rectifications : On retire le mobile et on le place horizontalement en le faisant reposer par ses extrémités sur deux glaces inclinées suivant un angle moindre que celui des

…nne pour opérer cette rectifi-
…is à annuler complétement les
…éveloppent sur les pivots; car,
…à distribuer la masse de manière
…nsi qu'à annuler le couple résul-
…, les pivots n'étant pas rigoureu-
…produiraient encore des chocs ou
…es qui suffisent pour engendrer un
…u moins à placer la machine dans
…'elle peut marcher des heures en-
…n appréciable; ce qui est le point

… terminaux. Dans cette situation, le mobile
…ilité; et si son centre de gravité n'est pas exac-
…ntes, il oscille autour d'une position d'équilibre
… la notion du sens et de la grandeur de la cor-
…rs à la lime ceux des sommets du compensateur
…uilibre, se placent au-dessous du plan horizontal,
… peu à peu on arrive à rendre l'équilibre indiffé-
…es de figure et d'inertie se coupent au centre de

… qu'ils fassent encore un certain angle entre eux:
…la persistance du son d'axe et des vibrations qui l'ac-
…, le mobile étant remis en place, on vient à faire fonc-
… Il faut alors procéder à une seconde rectification beau-
… encore que la première; pour cela on s'en prend aux vis
… désignerai par les numéros d'ordre 1, 2, 3. On surcharge
… n° 1 de quelques centigrammes de cire à l'une de ses extré-
…n en fait autant sur le milieu du côté opposé du compensateur,
… ne pas changer la position du centre de gravité; cependant,
… met la machine en action, il peut arriver que les vibrations
…venues moins ou plus intenses, ou bien qu'il ne soit survenu aucun
…ment appréciable. Dans le premier cas, il faut agir sur la vis n° 1
…u sens de la surcharge ou en sens opposé; dans le cas contraire, il faut
…isser en place et agir sur les vis 2 et 3. On tâte alors dans quel sens il
…ut les déplacer, en les surchargeant simultanément, en sens inverse, de
… masses égales, que l'on équilibre par deux masses semblables pla-
… aux deux bouts de la vis n° 1, et l'on agit peu à peu en les déplaçant
… le sens indiqué jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus d'amélioration sen-
…sible; puis on revient à la vis n° 1, et ainsi de suite, de manière à atte-
…ter, autant que possible, le son d'axe, par cette méthode d'approximations
…ccessives.

essentiel, et constitue la solution pratique des difficultés qui s'opposaient à l'emploi régulier du miroir tournant.

Quant aux duretés respectives qu'il fallait communiquer par la trempe aux extrémités de l'axe et des vis d'acier qui le maintiennent en place, pour ralentir l'usure aux points de contact, je m'en suis complétement remis aux soins et à l'expérience consommée de M. Froment, notre habile artiste français, qui m'a si puissamment secondé, et dont le nom rappelle déjà de si nombreux et si parfaits ouvrages.

A côté de la petite turbine représentée conformément à la description que je viens d'en donner, on voit, dans la *fig.* 11, les deux flacons destinés à régler l'alimentation d'huile; remplis d'air, ils communiquent chacun avec l'un des réservoirs précédemment décrits. Quand on veut développer la pression, on verse du mercure dans le tube vertical qui plonge au fond de chacun des flacons. L'air se comprime et exerce une pression mesurée par la hauteur de colonne soutenue à l'intérieur du tube. En vertu de la parfaite adaptation des cônes terminaux dans leurs creux respectifs, l'huile est gardée sous une pression de 15 à 20 centimètres et ne suinte que très-lentement quand la machine fonctionne.

Le générateur chargé de fournir un écoulement constant de fluide élastique est une simple chaudière semblable à celles qui, dans les cabinets de physique, sont annexées aux petits modèles de la machine de Watt. Je ne m'arrêterai donc pas à la décrire. Je dirai seulement que sa capacité est de 25 litres, qu'elle est pourvue d'un manomètre, d'une soupape, d'un tube jaugeur du niveau, et d'un ajutage à robinet pour régler la dépense de la vapeur et sa vitesse d'écoulement. Le tube de communication qui se rend à la turbine a dû être garni de plusieurs épaisseurs de lisières pour diminuer la perte de chaleur par rayonnement, et réduire autant que possible la condensation qui en résulte.

Malgré cette précaution, la vapeur arrivait au petit moteur tellement chargée de liquide, qu'il a fallu la surchauf-

fer avec une forte lampe à esprit-de-vin avant son admission dans la turbine. La pièce destinée à cette opération, ou le *surchauffeur*, est un tube en métal aplati, tel qu'on le voit dans la figure, et qui porte un robinet à trois fins pour la mise en train. Dans sa position normale, ce robinet permet la libre communication de la chaudière à la turbine; mais en agissant sur la clef dans un sens ou dans l'autre, on suspend l'écoulement, ou l'on dirige la vapeur à l'extérieur par un tube additionnel sans la laisser passer à travers la machine. C'est ainsi qu'on rejette au dehors l'eau qui se condense au moment de la mise en train dans l'intérieur du tube de communication. Dès que l'eau cesse d'être entraînée en quantité notable, on remet le robinet à trois fins dans sa position normale; aussitôt la vapeur se dirige à travers le surchauffeur et va agir sur la turbine comme un gaz véritable. Quand l'écoulement est ainsi établi, on en règle la vitesse au moyen du robinet ordinaire qui tient à la chaudière et qui s'ajuste au tube de communication. Afin d'agir sur la clef de ce robinet, du lieu même où l'on observe, on se sert d'un cordon enroulé sur un petit treuil placé à la portée de la main.

Il va sans dire que, pour conserver la netteté des images, le miroir tournant doit être abrité par des écrans convenablement disposés, contre les rejaillissements de la vapeur et de l'huile, et contre l'interposition des courants d'air échauffés.

Il importe également de conserver à la colonne d'eau qui fait partie de l'appareil, toute sa transparence et son homogénéité. Placée dans un tube de zinc entre des glaces parallèles, cette eau se présente aux rayons qui vont et viennent, sous une épaisseur de 3 mètres; c'est en réalité comme si l'on opérait sur une épaisseur double. Or, il est évident que, par une épaisseur de 6 mètres, la coloration la plus faible ajoutée à celle du milieu, ou la suspension des particules les plus rares, produirait bientôt une extinction

complète des rayons qui s'y propagent, de même que les plus petites variations de densité troubleraient leur marche, au point de compromettre les observations. J'ai reconnu que l'eau commune qui a passé par le filtre des fontaines ordinaires, présente toute la limpidité désirable, et même une transparence bien supérieure à celle de l'eau distillée, dans laquelle flottent toujours des matières organiques qui se reproduisent sans cesse; mais pour que cette eau restât claire, pour éviter qu'elle se chargeât de flocons d'oxyde de zinc, il a fallu recouvrir le métal d'une forte couche de vernis. Puis, en ayant soin de ne pas remplir le tube, on se réserve la facilité de rétablir, par l'agitation, l'homogénéité du milieu, malgré les variations inévitables de la température ambiante. Enfin il peut arriver que, malgré toutes ces précautions, l'image à l'oculaire soit encore trouble et difforme; c'est qu'alors les glaces qui terminent la colonne d'eau sont forcées dans leurs montures; il faut en pareil cas leur donner du jeu dans les sertissures et recourir simplement à la cire pour prévenir l'écoulement du liquide sans exercer de pressions inégales.

Jusqu'ici, rien ne laisse supposer que je me sois préoccupé des moyens de mesurer la vitesse de rotation du miroir; c'est qu'en effet, tant qu'il ne s'agit que d'apprécier les vitesses relatives de la lumière dans l'air et dans l'eau, la détermination du mouvement angulaire du miroir n'offre qu'un intérêt secondaire. Cependant, ne fût-ce que pour connaître la puissance du moteur que j'avais adopté, j'ai mis à profit le son que donne l'axe en tournant [illegible] rapidité, pour le comparer à celui d'un diapason éta[illegible] et pour déduire approximativement de l'interval[illegible] de ces deux sons, le nombre de tours du mol[illegible] même; j'ai ainsi reconnu que la petite tu[illegible] acquiert facilement, par une pression [illegible] une vitesse de 6 à 800 tours par secon[illegible] une vitesse de 512 tours, qui donne [illegible]

question est jugée, la déviation a lieu simultanément pour les deux images, et la déviation de l'image dans l'eau est manifestement plus grande que celle de l'image dans l'air. De plus, en tenant compte des longueurs d'air et d'eau traversées, les déviations se montrent sensiblement proportionnelles aux indices de réfraction.

Résumé. — Conclusion.

Depuis nombre d'années, deux systèmes rivaux prétendent à l'explication des phénomènes lumineux. Parmi ces phénomènes, l'un des plus simples et des plus apparents, la réfraction, résulte de deux actions opposées de la part des corps, suivant qu'on cherche à l'interpréter dans l'une ou dans l'autre théorie. D'après le système de l'émission, le changement de direction de la lumière serait dû à une accélération subie à son entrée dans les milieux réfringents. Dans le système des ondulations, ce même changement de direction devrait coïncider avec un ralentissement dans la vitesse de propagation du principe lumineux.

Frappé de cet antagonisme entre les deux systèmes, M. Arago déclare, en 1838, que l'un des deux succombera le jour où l'on constatera, par une expérience directe, dans quel sens se modifie la vitesse, lorsque la lumière pénètre d'un milieu rare dans un milieu plus dense, lorsqu'elle passe de l'air dans l'eau ou dans tout autre liquide; en même temps il annonce que le miroir tournant, récemment inventé par M. Wheatstone, servira à réaliser une pareille entreprise.

Douze années s'écoulent sans qu'on puisse saisir au retour le rayon fugitif réfléchi par le miroir tournant. C'est alors qu'en lui associant un miroir concave, je reconnais que le miroir tournant peut donner à l'observateur l'image fixe d'une image mobile; image fixe pour une rotation uniforme, mais qui se dévie en raison directe de la vitesse angulaire du miroir et de la durée du double parcours de la

lumière entre deux stations très-rapprochées. Un calcul très-simple montre que l'on obtient ainsi un signe sensible et mesurable de la durée de la propagation du principe lumineux entre deux points distants d'un petit nombre de mètres. Dès lors il devient possible d'interposer aussi bien ou de l'air ou de l'eau, et de juger des vitesses relatives par les déviations correspondantes. Un artifice expérimental permet, en outre, d'obtenir simultanément les deux déviations, de les superposer dans le champ d'un même instrument, et d'en opérer la comparaison directe sans les rapporter à une unité commune, sans qu'il soit besoin de prendre aucune mesure.

Que l'on modifie la vitesse du miroir ou la distance des stations ou celle des différentes pièces de l'appareil, les déviations changent de grandeur sans doute; mais toujours celle qui correspond au trajet dans l'eau se montre plus grande que l'autre, toujours la lumière se trouve retardée dans son passage à travers le milieu le plus réfringent.

La conclusion dernière de ce travail consiste donc à déclarer le système de l'émission *incompatible* avec la réalité des faits.

NOTE

Sur le carbonate de chaux préexistant à l'état normal dans les plantes, et son dosage;

Par M. PAYEN.

Présentée à l'Académie des Sciences dans la séance du 6 février 1854.

Dans leurs recherches sur les substances minérales que les végétaux renferment, Fourcroy et Vauquelin ayant reconnu la présence de divers sels décomposables au feu, crurent pouvoir tirer de ce fait général la conclusion suivante :



« La chaux ou le carbonate de chaux qu'on trouve dans les cendres végétales ne sont jamais contenues à cet état dans les plantes, mais à celui de sels que le feu décompose et réduit à leur base plus ou moins carbonatée (1). »

Depuis l'époque où ces savants illustres écrivaient et jusqu'à nos jours, presque tous les chimistes ont admis la règle ainsi posée, même dans ses termes absolus.

On peut comprendre qu'il en ait été ainsi en considérant, comme plusieurs l'ont dit, que les plantes offrent dans leur ensemble des sucs à réaction acide : or ces liquides ayant la propriété d'attaquer et de décomposer les carbonates, on n'admettait pas que ceux-ci pussent préexister dans de telles conditions.

Cette manière de voir n'était pas d'ailleurs en désaccord avec les résultats soit des analyses de cendres végétales faites par Th. de Saussure, soit des nombreuses analyses comparées à l'aide desquelles M. Berthier a démontré les aptitudes spéciales de certaines espèces et la localisation des substances minérales en plus fortes proportions dans certains organes des végétaux (2).

Cependant l'observation attentive sous le microscope, aidée des réactions chimiques, m'avait permis de reconnaître et de publier, en 1840, un grand nombre de faits en opposition avec les principes posés conformément à ce qui se passe dans les réactions chimiques entre des corps en contact; de constater, en maintes occasions, l'état différent

---

(1) *Annales du Muséum d'Histoire naturelle*, tome XIII, page 1.

(2) J'ai moi-même constaté que le sel le plus répandu dans les plantes est l'oxalate de chaux, donnant du carbonate par l'incinération. On observe, sous le microscope, ce sel sous les différentes formes cristallines de raphides, de prismes courts et plus ou moins allongés, de rhomboèdres, d'agglomérations d'aiguilles disposées parallèlement entre elles et en grand nombre dans une même cellule, enfin d'autres agglomérations de rhomboèdres ou de prismes irradiés d'un centre commun, tronqués ou terminés par des pyramides. Le pectate de chaux se trouve entre les cellules de divers tissus.

ou opposé des liquides dans deux cellules contiguës des tissus végétaux : neutre ou alcalin dans l'une et acide dans l'autre, bien que leurs minces membranes fussent sensiblement perméables.

C'est ainsi que toutes les glandes entourant les feuilles et les rameaux de la *Glaciale* (*Mesembrianthemum cristallinum*) sont remplies d'une solution blanche, limpide, d'oxalate de potasse ou de soude à réaction alcaline prononcée, tandis que les sucs sécrétés dans les tissus sous-jacents offrent une acidité manifeste (1);

Que plusieurs espèces de *Chara* sécrètent dans des tissus légers, périphériques, disposés en hélice autour de leurs organismes tubulaires, d'abondantes concrétions de carbonate de chaux, tandis que d'autres espèces, comme le *Chara translucens*, végétant dans les mêmes eaux, ne montrent pas des sécrétions semblables;

Que dans les feuilles de quatre Figuiers (2), où Meyen avait aperçu des corps globuleux développés autour d'un pédicelle, et qu'il croyait formés d'une masse gommeuse superficiellement recouverte de carbonate calcaire, j'ai constaté la structure plus complexe et la composition de ces petits organes, offrant un tissu léger, formé de minimes cellules toutes remplies de carbonate de chaux.

On comprend que la sécrétion minérale étant recouverte d'une mince membrane, ces poches, gonflées par des particules minérales, forment des mamelons en saillie dans la dernière rangée des cellules de ces petits corps globuleux, qui présentent un profil entouré de dentelures.

---

(1) *Voir* le cinquième Mémoire sur les développements des végétaux (concrétions et incrustations minérales); par M. Payen, tome IX des *Savants étrangers*, page 77; et *Annales des Sciences naturelles*, tome XVI (Botanique); 1841, page 321.

Gay-Lussac a indiqué la présence des oxalates solubles dans la Glaciale, et de Candolle a signalé le caractère alcalin du liquide des glandes, sans constater l'acidité des sucs dans les tissus sous-jacents.

(2) *Ficus elastica, Benghalensis, pisiformis* et *clusiæfolia*.

J'ai retrouvé, au milieu de conditions semblables, des concrétions de carbonate calcaire remplissant un tissu spécial développé autour d'un pédicelle de cellulose, avec quelques variations de formes dans les feuilles de toutes les espèces de Figuiers, au nombre de dix-huit, que j'ai pu examiner (1).

J'ai constaté la présence de concrétions analogues de carbonate de chaux dans les feuilles d'autres végétaux des tribus différentes de la famille des Urticées, notamment dans les *Celtis*, le *Conocephalus naucleiflorus;* dans les Mûriers, la Pariétaire (*P. officinalis*), les Orties (*Urtica nivœa*), le *Broussonetia papyrifera*, le Houblon, le Chanvre, etc.

La chaux s'est encore rencontrée à l'état de carbonate dans les fruits de plusieurs *Celtis* (*C. orientalis*, *C. occidentalis*, *C. australis*, *C. cordata*).

Ici, la sécrétion calcaire se trouve renfermée dans les cellules du tissu des noyaux; ceux-ci reçoivent de la substance minérale une consistance tellement dure, qu'on ne peut les entamer ou les couper en tranches même très-minces sans ébrécher les lames d'acier des scalpels et des rasoirs.

Après la dissolution du carbonate par l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique étendu, les noyaux encore consistants, mais moins compactes, s'entament sans difficulté.

Alors, le tissu spécial dans lequel la substance calcaire était déposée, montre, par des tranches minces vues sous le microscope, un réseau très-fin fixé à l'intérieur de chaque cellule, dont il épaissit beaucoup les parois; ce tissu spécial se teint en jaune orangé par l'iode.

La teinte, ainsi que les formes, persistent sur beaucoup

---

(1) Notamment, outre les *Ficus* précités, les *F. ferruginea, F. nymphæifolia, F. carica, F. laurifolia, F. reclinata, F. Neumani rigida, F. religiosa, F. montana* (les concrétions de ce dernier s'y trouvent dans les poils courts de la face inférieure), *F. scandens, F. citrifolia, F. glaucescens,* et trois autres espèces non dénommées des serres du Muséum d'Histoire naturelle.

de points lorsque l'addition d'une goutte d'acide sulfurique concentré, désagrégeant les parois des cellules elles-mêmes, manifeste en celles-ci le caractère distinctif de la cellulose pure par une riche coloration violette qui, par degrés, s'efface, ne laissant plus que des particules orangées ou brunes, derniers vestiges des substances organiques azotées. Dans cet exemple encore, la sécrétion calcaire s'effectue et persiste dans le tissu des noyaux en présence des sucs à réaction acide contenus dans le péricarpe charnu du fruit.

L'amande globuleuse qui remplit presque toute la cavité du noyau, est abondante en sécrétion huileuse; j'en ai extrait par l'éther 0,48 de son poids à l'état sec. Cette huile, légèrement jaunâtre, reste fluide à la température de 20 degrés centigrades.

Après ces diverses observations, faciles à répéter en faisant réagir sous le microscope quelques agents chimiques, on aurait pu croire encore que la présence des carbonates préexistants dans les végétaux ne pouvait être constatée qu'à l'aide de l'intervention du microscope, et que, d'ailleurs, leurs proportions pondérales étaient si faibles, qu'il serait impossible de les déterminer expérimentalement; qu'ainsi, jusqu'à un certain point, on était dispensé d'en tenir compte dans les analyses chimiques.

Ce fut dans la vue d'essayer de lever ce doute, que j'entrepris de déterminer directement les quantités pondérales de carbonate de chaux contenues dans quelques organismes des plantes, et de préciser plus complétement la structure de ces organismes appartenant aux fruits des *Celtis*, ainsi que la composition immédiate de leurs différentes parties (1).

---

(1) J'ai représenté par un dessin ces détails organographiques que nous n'avions pu déterminer complétement, M. de Mirbel et moi, dans nos recherches sur la composition et la structure de plusieurs organismes des plantes (tomes XX et XXII des *Mémoires de l'Académie*).

A l'époque où je commençai ces expériences, la plupart des feuilles étaient tombées; cependant je pus recueillir dans un jardin de Grenelle des feuilles de *Broussonetia papyrifera* et de Mûrier noir, partiellement desséchées sur ces arbres. La dessiccation fut achevée avec précaution, c'est-à-dire lentement et à une température graduellement élevée pour éviter toute infiltration des sucs acides qui auraient pu se mettre en contact avec les concrétions calcaires; je trouvai, en outre, des feuilles desséchées dans ces conditions convenables, telles que les avait préparées notre confrère M. Peligot, pour son beau travail sur l'alimentation et les produits du ver à soie.

Ces différentes feuilles, complétement desséchées, furent broyées en poudre très-fine et passées au tamis. Chacun des échantillons pesé fut mis dans un ballon communiquant avec un appareil à recueillir et doser l'acide carbonique; il fut aisé d'en déduire le poids équivalent du carbonate préexistant dans les feuilles.

Voici les résultats de cette expérience sur les feuilles du Mûrier noir, du *Broussonetia papyrifera* et de plusieurs Mûriers blancs. Les résultats seraient différents si l'on employait des feuilles jeunes, car alors il se pourrait que la substance calcaire ne fût pas encore sécrétée dans les tissus destinés à la recevoir, que même ceux-ci ne fussent pas encore complétement formés.

DOSAGE DU CARBONATE DE CHAUX PRÉEXISTANT DANS LES FEUILLES (1).

FEUILLES EMPLOYÉES SÈCHES.	POIDS.	ACIDE carbonique obtenu.	ACIDE carbonique p. 100.	ÉQUIVALENT en carbonate de chaux.
1. *Broussonetia paprrifera*, feuilles d'automne.....	gr 6,210	gr 0,025	0,40	0,90
2. { Mûrier noir, feuilles d'aut.	9,750	0,100	1,01	2,27
2. { Mûrier noir, *idem*.....	37,800	0,415	1,09	2,30
3. { Mûrier blanc, feuilles d'été.	25,000	0,045	0,18	0,41
3. { Mûrier blanc, *idem*. ..	25,000	0,050	0,20	0,45

(1) MM. Poinsot et Wood m'ont aidé dans ces déterminations. Nous avons voulu vérifier, par un dosage approximatif, les résultats relatifs aux feuilles de Mûrier blanc, en recueillant dans de l'acétate de plomb tribasique l'acide carbonique de 50 grammes de feuilles. L'acide carbonique obtenu sous cette forme pesait 0,07, représentant pour 100, 0,14 d'acide carbonique ou 0,32 de carbonate calcaire, ce qui s'accorde avec les résultats ci-dessus, en tenant compte de la perte d'acide carbonique dans ce dernier essai.

On remarquera, en jetant les yeux sur ce tableau, que la proportion de carbonate de chaux normal, équivalent à l'acide carbonique dégagé, s'élève de 4 à 23 pour 1000 du poids des feuilles sèches employées, ou de 4 à 20 pour 100 de la quantité totale des sels calcaires contenus dans ces mêmes feuilles. Cette détermination pondérale s'accorde donc avec l'observation au microscope pour démontrer la présence du carbonate de chaux normal dans les tissus de plusieurs végétaux.

On peut donner de ce principe une démonstration plus facile encore, en soumettant au même mode d'essai les noyaux des fruits de plusieurs espèces de *Celtis*, débarrassés entièrement de la pulpe charnue, acidule, qui les entoure, soit entiers, soit après en avoir extrait, en les cassant avec précaution dans un *étau*, l'amande oléagineuse qu'ils renferment.

Presque entièrement composés alors d'un tissu végétal

empli de particules calcaires, les fragments de ces noyaux, placés sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu de à 10 volumes d'eau, laissent dégager à froid la totalité de l'acide carbonique.

Cent parties de ces fragments, extraits du *Celtis orientalis* et desséchés, ont donné 27 d'acide carbonique équivalent à 60 de carbonate de chaux (1); 100 de fragments semblables, provenant du *Celtis cordata*, ont laissé dégager, sous la même influence, 28,1 d'acide carbonique, correspondant à 63 centièmes de carbonate calcaire.

Le tissu des noyaux ainsi débarrassé de carbonate de chaux céda encore à l'acide chlorhydrique pur (HCl, 6HO) 1 centième de son poids de carbonate avec des traces de phosphate de chaux, ou 2,75 pour 100 du poids total des coquilles incrustées.

Afin de déterminer l'état de la silice dans ces tissus, j'ai inciné des tranches des noyaux préalablement débarrassés du carbonate et phosphate calcaires, et j'ai pu reconnaître alors, sous le microscope, que la substance minérale (silice ou acide silicique) non dissoute, appartenait au tissu fin développé dans l'intérieur de chaque cellule, dont la cavité libre se trouve ainsi réduite au tiers environ du diamètre total, les parois étant épaissies par ce léger tissu, dont les minimes cellules se remplissent de particules calcaires.

Il est peut-être digne de remarque que ce tissu, destiné à contenir la sécrétion minérale, se compose, ainsi que l'épiderme des végétaux ou sa pellicule externe, la cuticule épidermique, de cellulose injectée à la fois de silice et de substance azotée.

Voici les résultats de l'anatomie et des analyses immé-

---

(1) Les amandes des mêmes fruits n'ont donné que 0,0364 de cendres formées en grande partie de sels solubles; les cendres de ces amandes, mises en contact avec l'eau, communiquaient au liquide une réaction alcaline.

diates des fruits de *Celtis :*

Dans le *Celtis orientalis :*

Le péricarpe charnu forme, pour 100....		71,70
Le noyau 28,5, dont	coquille........	17,81
	amande........	10,49
		100,00

Les proportions d'eau étaient, dans le péricarpe, 0,583; dans la coquille du noyau, 0,0616, et dans l'amande, 0,166.

Les noyaux de cent fruits pesaient 10gr,444, savoir :

Coquilles..........	7,160
Amandes..........	3,284

Analyse et anatomie faites comparativement sur 100 *parties en poids de ces noyaux.*

Coquilles..	67,30 =	Tissu organique (cellulose et matière azotée)...........	22,90
		Silice (dans le tissu spécial)...	4,40
		Carbonate et traces de phosphate de chaux et de magnésie	40,00
Amandes .	32,7 =	Tissu organique............	16,30
		Huile fluide..............	15,20
		Substances minérales..... ..	1,20
	100,00		100,00

Dans l'analyse immédiate des noyaux (coquilles desséchées) de *Celtis cordata*, on obtint un peu plus de carbonate de chaux; il n'y eut que de très-légères différences quant aux autres résultats. Voici les nombres de cette analyse :

Substances organiques (cellulose et matière azotée).	28,723
Carbonate de chaux..................... .	64,234
Phosphate de chaux et de magnésie............	traces.
Silice................................	7,043
	100,000

La quantité d'acide carbonique que produit le carbonate

calcaire sécrété dans le tissu intime des noyaux de *Celtis*, est tellement abondante, qu'elle permet de répéter l'expérience dans un cours public, et de donner à un nombreux auditoire la démonstration de ce curieux phénomène.

En effet, si l'on place dans un tube d'essai une vingtaine de ces petits noyaux débarrassés de pulpe et bien lavés (1), que l'on verse dessus deux ou trois fois leur poids d'eau acidulée par 0,1 d'acide chlorhydrique, on verra aussitôt une vive effervescence se produire; et si l'on a fermé le tube avec un bouchon, celui-ci sera bientôt après lancé, avec une petite explosion, par le gaz acide carbonique; l'effervescence continue pendant huit ou dix heures.

On complétera la démonstration en manifestant, par les réactifs appropriés, la présence du chlorure de calcium dans le liquide, qui renferme seulement des traces d'autres substances minérales, notamment de phosphate de chaux (2).

Chacun, je le crois, après avoir été témoin de ces expériences si nettes et si faciles à reproduire, admettra le carbonate de chaux au nombre des sels minéraux qui existent dans certaines espèces végétales.

NOTE SUR LA RÉSISTANCE ELECTRIQUE DE LA TERRE;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

Dans un extrait d'un Mémoire de M. Smaasen, qui a paru dans le cahier de février des *Annales de Chimie et*

(1) On y parvient aisément en frottant avec force ces fruits, au milieu de l'eau, dans un nouet de linge rude, et renouvelant l'eau à plusieurs reprises. Le nettoyage sera plus complet si l'on enferme avec les noyaux du *grès*, que l'on renouvelle également plusieurs fois.

(2) Le *Chara flexilis*, le seul que j'aie pu me procurer en cette saison, donne directement aussi de l'acide carbonique pondérable.

A l'état frais, il contenait 80 pour 100 d'eau; 100 parties de la substance sèche ont donné 7,9 d'acide carbonique, équivalent à 17,95 de carbonate de chaux.

de Physique, il est dit que « les expériences manquent pour » vérifier la conclusion théorique que la résistance de la » terre *est indépendante de la distance des électrodes*, » car les observateurs qui se sont occupés de la question » n'ont pas jusqu'ici distingué l'effet dû à la polarisation » des électrodes de celui qui est dû à la conductibilité » propre de la terre. » Or je crois avoir parfaitement démontré cette propriété de la conductibilité de la terre dans mon Mémoire inséré dans le tome XXXII (1851), page 221 de ces mêmes *Annales*, dans lequel j'ai décrit des expériences faites avec une méthode justement imaginée pour me mettre à l'abri de l'effet dû aux polarités secondaires. Ces expériences ont, suivant moi, incontestablement démontré un résultat que les expériences de MM. Steinheil, Jacobi, Breguet, de la Commission du Congrès de Milan, et les miennes dès 1844, avaient déjà suffisamment établi, c'est-à-dire longtemps avant les recherches théoriques de M. Smaasen. J'ai dernièrement encore confirmé les expériences rapportées dans mon Mémoire et reconnu l'exactitude de la méthode. Je me borne donc à rappeler une seule expérience qui suffit à démontrer le résultat. La partie métallique de mon circuit, qui est longue depuis quelques mètres jusqu'à 8, à 20 et 77 kilomètres, était parfaitement isolée, puisque l'extrémité la plus éloignée étant dans l'air, je n'avais aucune déviation sensible à un galvanomètre délicat, l'autre extrémité étant en communication avec un pôle de la pile pendant que l'autre pôle touchait une lame métallique plongée dans l'eau d'un puits. Avant de commencer une expérience sur la conductibilité d'une couche terrestre, je fermais le circuit sans la pile, et je ne

(1) La phrase dont il s'agit et qui a motivé la réclamation de M. Matteucci n'est que le résumé d'une discussion dans laquelle M. Smaasen a considéré les expériences faites antérieurement à son Mémoire, c'est-à-dire antérieurement à 1847, mais dans laquelle il n'a pu évidemment avoir en vue des recherches publiées quatre ans plus tard. (V.)

commençais l'expérience que lorsque je voyais l'aiguille du galvanomètre à zéro. Alors la pile étant introduite, je notais la première déviation en observant l'aiguille avec une lunette, et je prenais aussi la déviation fixe. En connaissant d'avance ces déviations, lorsque le circuit n'est composé que de la seule partie métallique, je pouvais facilement déterminer la résistance de la couche terrestre en nombre de tours d'un rhéostat. Le résultat de mes expériences est que cette résistance est la même pour une couche de 8 mètres d'eau comme pour une couche de 8 kilomètres de terre interposée dans les deux cas entre deux puits, toutes les autres circonstances restant les mêmes. Je ne m'arrêterai pas à décrire les expériences faites sur nos lignes télégraphiques qui ont plusieurs fils, et que j'avais eu soin d'isoler autant que possible, en profitant des avantages que j'avais étant chargé de la direction des télégraphes. Ces expériences m'ont également prouvé que la résistance d'une couche d'eau de quelques mètres est la même que celle d'une couche de terre de 8 à 20 kilomètres, et qu'elle n'augmente pas en portant cette longueur à 77 kilomètres. J'ajouterai que, pour les couches les plus longues, j'ai trouvé que la résistance diminuait d'une quantité qui, quoique très-petite, est néanmoins constante et distincte, et qui augmente avec la longueur de la couche. Je crois que ce résultat est dû à l'influence de quelque cause locale. En parcourant mon Mémoire, on verra que, par ma manière d'opérer, même dans les circuits les plus longs, j'ai pu toujours distinguer une différence qui n'excédait pas $\frac{1}{110}$ de la résistance de toute la partie métallique du circuit mixte. A la page 233 de mon Mémoire, j'ai décrit les expériences sur lesquelles je me suis fondé pour me mettre à l'abri des polarités secondaires par la lecture de la déviation totale. Avec une pile assez constante, en fermant le circuit de la même manière et en faisant la lecture de la déviation totale avec soin, on ne peut se tromper sur cette déviation, qui reste sensible-

ment constante en opérant dans les conditions différentes du circuit, qui justement se manifestent par l'effet des polarités secondaires sur la déviation fixe. D'ailleurs, cette méthode a été suivie par MM. Christie, Faraday et autres avant moi.

NOTE SUR LES SONS PRODUITS PAR L'ÉCOULEMENT DE L'AIR;

Par M. A. MASSON.

Mon Mémoire était en partie imprimé pour les *Annales de Chimie et de Physique,* lorsque j'ai eu connaissance d'un travail très-intéressant de M. Sondhauss (1).

Quelle que soit la véritable explication des sons produits par l'écoulement des gaz, plusieurs faits observés par le savant physicien allemand sont si parfaitement d'accord avec mes expériences, que j'ai jugé qu'il serait utile de compléter mes recherches par un extrait de sa publication.

Les observations que j'ai publiées (2) ont dû précéder, et ont précédé, en effet, les études expérimentales sur la voix auxquelles je me suis livré avec M. Longet. Mes principaux résultats sont annoncés dans le *Traité de Physiologie* de mon collaborateur, et le travail entier a été communiqué à l'Académie dans les séances du 7 février et du 5 juin 1853. Le silence que M. Sondhauss garde sur mes diverses communications atteste qu'il ne les connaissait pas, et qu'il est arrivé, par un enchaînement d'idées autre que le mien, à quelques-unes de mes conclusions, auxquelles l'autorité de son nom donnera plus de valeur.

Les sons produits par l'écoulement de l'air à travers des

(1) *Annales de Poggendorff,* nos 1 et 2, 1854. Sur les sons produits par l'écoulement de l'air.

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* tome XL, page 333.

orifices ont été indiqués par Savart (1) et M. Cagniard-Latour (2). Le premier de ces physiciens a constaté, par plusieurs expériences, que l'eau et les fluides élastiques présentent les mêmes phénomènes pendant leur écoulement. On trouvera dans ses leçons plusieurs faits considérés comme nouveaux par M. Sondhauss, qui a proposé, pour expliquer les sons produits par le mouvement des fluides élastiques, une ancienne idée de M. Cagniard-Latour que nous avons développée et discutée (3).

M. Sondhauss a principalement étudié les sons produits par une colonne d'air qui, après avoir traversé un premier orifice de forme et de nature quelconque, percé dans une plaque mince située sur un tube porte-vent, allait choquer une autre plaque pleine ou munie à son centre d'une ouverture de forme variée. Il a été conduit à prendre deux plaques superposées, parce qu'il ne pouvait obtenir aucun son en laissant l'air s'écouler par des orifices en minces parois. Dans ce cas, cependant, il a fait une remarque importante, et signalé un fait curieux dont l'explication lui a paru trop simple pour la publier.

En faisant résonner un tuyau d'orgue près de l'orifice d'écoulement, on entendait, pour certains sons du tuyau, un son secondaire produit par l'air en mouvement, et qui était à l'unisson ou à l'octave grave de celui de l'instrument.

Il me semble que ce phénomène ne peut recevoir d'autre explication que celle donnée par Savart de l'influence des sons extérieurs sur les colonnes liquides qui s'écoulent aussi par des orifices percés dans des parois minces.

J'ai souvent remarqué dans mes expériences que le son de mon sonomètre exerçait une très-grande action sur ceux

(1) Leçons d'Acoustique professées au Collége de France et publiées par M. A. Masson. (Journal *l'Institut*, nos 332 et 333, année 1840.)

(2) *Journal de Physiologie*, tome X, page 170.

(3) Longet, *Traité de Physiologie*, tome I, fascicule 3, page 157.

de mes tuyaux qu'il renforçait, et auxquels il communiquait plus de pureté lorsqu'il donnait leur unisson. J'obtenais, au contraire, des battements pour une légère distance de l'unisson.

M. Sondhauss conclut de ses expériences, en faisant usage de deux plaques, que les nombres de vibrations de la colonne d'air sont en raison directe de la vitesse d'écoulement, et en raison inverse de la distance des plaques. Après avoir constaté, par des observations nombreuses, que le tuyau porte-vent à l'extrémité duquel était placé l'orifice d'écoulement n'exerçait aucune action sur le son, et qu'il ne constituait pas le corps sonore, et après avoir prouvé que l'air renfermé entre les deux plaques ne vibrait pas à la manière des colonnes d'air renfermées dans des tuyaux, le physicien allemand, rejetant, par des considérations fort justes, les suppositions que le son est produit par les oscillations de la plaque supérieure, ou par les chocs successifs que l'air lui imprime, adopte l'ancienne idée de M. Cagniard-Latour, et l'expose de la manière suivante :

« L'air qui s'écoule par l'orifice inférieur doit être con-
» sidéré comme une tige solide se mouvant continuelle-
» ment vers la plaque supérieure qui lui communique,
» en le frottant sur son pourtour, des vibrations longitu-
» dinales. (P. 228.) »

Abandonnant aux physiciens le jugement de mon opinion, je crois pouvoir conclure de mes recherches et des faits observés par Savart pendant l'écoulement des liquides, que, dans les expériences de M. Sondhauss, l'orifice d'écoulement est l'origine des vibrations de la colonne d'air. Celles-ci sont influencées par la présence de différents corps dans la veine gazeuse. Les phénomènes qui résultent de l'action de ces obstacles sont très-complexes, et offrent aux physiciens un beau sujet d'études que l'auteur du Mémoire allemand a entrepris avec un grand succès.

A la fin de son travail, M. Sondhauss a étudié, comme

moi, les sons produits par l'écoulement de l'air à travers des ajutages courts, disposés sur des tuyaux sonores de nature quelconque. Il a confirmé mes anciennes observations (1), et montré de nouveau que la nature de l'orifice et sa forme sont sans influence sur la cause qui engendre le son.

Il a expérimenté avec des orifices cylindriques ou coniques, circulaires ou rectangulaires, et ses expériences sur la forme et la nature des ouvertures, plus complètes que les miennes, confirment le fait que j'avais découvert. Je me suis proposé de l'étudier avec plus de détails, afin de découvrir si dans quelques circonstances la forme des orifices et la nature des plaques n'agissent pas comme leur épaisseur sur la pression de l'air nécessaire pour produire un même son dans un même tuyau.

Pour expliquer le son produit dans ses dernières expériences, M. Sondhauss revient sur sa première hypothèse, et pense que, dans tous les cas, l'orifice d'écoulement produit seul, par son frottement, les vibrations longitudinales de la colonne d'air, s'échappant dans l'atmosphère ou comprise entre deux plaques. Ces vibrations, propagées dans le tuyau, font résonner la colonne d'air qu'il contient.

Les sons obtenus par le physicien allemand ne s'accordent nullement avec la théorie de Bernoulli, et confirment, au contraire, ma théorie des tuyaux sonores.

Je publie, ci-joint, le tableau des résultats de M. Sondhauss, qui ont de la ressemblance avec les miens. Ils compléteront mes recherches, et donneront une nouvelle force à mes conclusions.

Dans ce tableau, les quatre dernières colonnes ont été calculées d'après ma théorie, en supposant les sons observés à 10 degrés de température centigrade.

---

(1) Longet, ouvrage cité.

TABLEAU DES EXPÉRIEN

NUMÉROS des tuyaux.	LONGUEUR des tuyaux.	LARGEUR des tuyaux.	SUBSTANCES des plaques.	ÉPAISSEUR des plaques.	FORME DE L'ORIFICE d'écoulement.	DIA
1	333 mm	28,0 mm	Bois.	3,7 mm	Cercle.	
			Bois.	7,5	Cercle.	
2	175	11,0	Plomb.	1,5	Cercle.	
				1,5	Rectangle.	
3	115	11,0	Plomb.	1,5	Cercle.	
			Plomb.	1,5	Rectangle.	
4	126	7,5	Zinc.	1,2	Cercle.	
5	74	7,0	Gutta-percha.	2,0	Cercle.	
6	61	6,8	Plomb.	1,2	Cercle.	
7	39	5,5	Plomb.	1,2	Triangle équilatéral.	
8	20	5,5	Zinc.	2,0	Cercle.	

ONDHAUSS.

SONS observés.	NOMBRE de vibrations.	SONS calculés.	LONGUEUR d'onde rapportée au tuyau.	LONGUEUR d'onde calculée.	LONGUEUR d'onde observée.
				mm	mm
a^1	861	la_3	$^{3}/_{5}{}^{2} : {}^{2}/_{5}$	399,6	395,6
a^2	1722	la_4	$^{3}/_{5} : {}^{2}/_{5}$	199,8	197,5
e^3	2580	mi_5	$^{2}/_{5} : {}^{1}/_{5}$	133,32	131,7
gis^1	812	sol^{*}_{3}	$^{5}/_{8}{}^{2} : {}^{3}/_{8}$	416,20	421,5
gis^2	1625	sol^{*}_{4}	$^{5}/_{8} : {}^{3}/_{8}$	208,14	210,7
c^4	4096	ut_6	$^{1}/_{4} : {}^{1}/_{4}$	83,25	82,3
e^3	2580	mi_5	$^{2}/_{5} : {}^{1}/_{5}$	133,32	131,7
a^3	3444	la^{*}_{5}	$^{2}/_{7} : {}^{1}/_{7}$	95,0	94,8
c^4	4096	ut_6	$^{1}/_{4} : {}^{1}/_{4}$	83,25	82,3
g^3 —	3068	sol_5	$^{5}/_{8} : {}^{3}/_{8}$	109,8	109,5
d^4	4598	$ré_6$	$^{2}/_{5} : {}^{1}/_{5}$	70,0	73,0
gis^3	3251	sol^{*}_{5}	$^{3}/_{5} : {}^{2}/_{5}$	105,0	105,0
dis^4	4871	$ré^{*}_{6}$	$^{2}/_{5} : {}^{1}/_{5}$	70,0	70,0
cis^3+	2170	$ré^{b}_{5}$	$^{2}/^{2}_{3} : {}^{1}/_{3}$	153,32	152,4
cis^4	4339	$ré^{b}_{6}$	$^{2}/_{3} : {}^{1}/_{3}$	76,66	76,2
c^5 —	8192	ut_7 —	$^{2}/_{5} : {}^{1}/_{5}$	46,0	41,1+
d^4	4598	$ré^{b}_{6}$	$^{2}/_{3} : {}^{1}/_{3}$	76,4	76,8
cis^5	8679	$ré^{b}_{7}$	$^{1}/_{3} : {}^{1}/_{3}$	38,3	38,4
d^4+	4598	$ré^{b}_{6}$	$^{3}/_{5} : {}^{2}/_{5}$	75,6	76,8
a^4 —	6889	la_6—	$^{2}/_{5} : {}^{1}/_{5}$	50,4	49,3+
a^3	3444	la^{*}_{5}	$^{2}/_{3}{}^{2} : {}^{1}/_{3}$	98,6	95,0
a^4	6889	la_6	$^{2}/_{3} : {}^{1}/_{3}$	49,3	49,3
c^4 —	4096	ut_6—	$^{2}/_{3}{}^{2} : {}^{1}/_{3}$	81,2	82,3
d^4	4598	$ré_6$	$^{3}/_{5}{}^{2} : {}^{2}/_{5}$	73,2	73,0
dis^4	4871	$ré^{*}_{6}$	Même son un peu forcé.		
c^5	8192	ut_7	$^{2}/_{3} : {}^{1}/_{3}$	40,6	41,1
g^4	6137	sol_6	$^{5}/_{7}{}^{2} : {}^{2}/_{7}$	56,0	54,9+
a^4	6889	la_6	$^{5}/_{8}{}^{2} : {}^{3}/_{8}$	48,7	49,3
a^5	13777	la_7	$^{5}/_{8} : {}^{3}/_{8}$	24,3	24,6
f^5	10935	fa_7	$^{3}/_{4}{}^{2} : {}^{1}/_{4}$	30,0	30,2
f^6	21870	fa_8	$^{3}/_{4} : {}^{1}/_{4}$	15,0	"

Si nous différons, M. Sondhauss et moi, sur la cause des sons produits par l'écoulement de l'air, nous sommes parfaitement d'accord sur l'explication du sifflement oral de l'homme, que j'ai donnée dans la *Physiologie* de Longet, tome I, page 159, et je suis très-heureux de pouvoir appuyer mon opinion sur l'autorité d'un savant qui a publié sur l'acoustique des travaux aussi nombreux qu'importants.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Faits pour servir à l'histoire de quelques bases volatiles ; par MM. Planta et Kékulé (1).

Constitution de la conicine. — On sait que la conicine est généralement envisagée comme une base ammoniacale, et que sa composition est représentée par la formule

$$C^{16} H^{15} Az.$$

Voulant déterminer comment les éléments y sont groupés et combien il y reste de molécules d'hydrogène libre, capables d'être remplacées par des groupes, MM. Planta et Kékulé ont étudié l'action de l'iodure d'éthyle sur cette base.

Différents échantillons ont été soumis dans des tubes fermés à l'action de l'iodure d'éthyle. Un d'eux a donné, dans cette expérience, une substance visqueuse sans qu'il se soit formé en même temps un produit cristallin. Cette matière était l'iodure d'éthylconicine. Séparée, au moyen de l'eau dans laquelle elle se dissout, de l'excès d'iodure d'éthyle, elle forme une dissolution aqueuse faiblement acide, dont la potasse sépare l'éthylconicine sous la forme d'une huile jaunâtre. Pour la déshydrater, on la fait digérer avec du

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* nouvelle série, t. XIII, p. 129.

chlorure de calcium et avec de l'hydrate de potasse, et on la rectifie dans un courant de gaz hydrogène. Ainsi purifiée, elle forme une huile presque incolore, fortement réfringente, plus légère que l'eau, dans laquelle elle est fort peu soluble. Sa composition est représentée par la formule

$$C^{20} H^{19} Az,$$

qui se déduit de l'analyse du sel de platine,

$$C^{20} H^{19} Az, H Cl, Pt Cl^2.$$

La base isolée renferme de l'oxygène, qui y est contenu sans doute à l'état d'eau.

Éthylméthylconicine. — Parmi les différents échantillons de conicine qui ont été soumis à l'action de l'iodure d'éthyle, une seule s'est transformée entièrement en éthylconicine; les autres ont donné, indépendamment de l'iodure d'éthylconicine visqueux, un autre iodure cristallisable. Lorsqu'on dissout le produit de la réaction dans l'eau, et qu'on traite la solution par la potasse caustique, on met en liberté une huile brune, qui se sépare bientôt en deux couches : la couche supérieure et liquide est principalement formée par de l'éthylconicine; la couche inférieure se prend en une masse cristalline. Des cristaux analogues se forment dans la solution de potasse elle-même. Ces cristaux sont l'iodure d'éthylméthylconicine, $C^{22} H^{22} Az I$. On les sépare de la potasse, on les lave avec de l'éther alcoolisé, et on les comprime.

A l'état de pureté, ce sel forme une poudre cristalline d'une blancheur éclatante, soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'éther et les liqueurs alcalines. Sa solution aqueuse, décomposée par l'oxyde d'argent, fournit la base elle-même, qui se dissout et forme un liquide incolore très-caustique et attirant l'acide carbonique de l'air.

Le chlorure double d'éthylméthylnicotine et de platine $C^{22} H^{22} Az Cl, Pt Cl^2$ forme de magnifiques octaèdres, peu

dans l'eau chaude,

éther.

Az Cl. Au Cl^3.

avec le chlorhydrate

combinaisons renfermant

H^{14} Az Cl + 5 Hg Cl.

éthylconicine et de ses sels

base appartient à la quatrième

c'est-à-dire qu'elle dé-

comme l'oxyde de tétré-

soumet sa dissolution aqueuse

de l'eau, et ensuite la base

effervescence. Il se dégage de

passe à la distillation une base

lconicine, $C^{18} H^{17}$ Az.

la réaction suivante :

= Az — C H + HO.

éthyle sur l'éthylconi-

bout de douze heures, en

constituent l'*iodure de*

dans l'eau et dans

traitée par l'oxyde d'ar-

-même. La composition

déterminée par l'analyse du

Az Cl. Pt Cl^2.

paraissent démon-

mélange d'au moins

male, $C^{16} H^{15}$ Az,

l'iodure d'éthyle,

tandis que l'au-

formerait, dans les

de méthyléthyl-

semblent confirmer

la rencontre ordi-

nairement, ne renfermait jamais que la substance $C^{16}H^{15}Az$, l'analyse devrait toujours donner le rapport de 16 : 1 pour le carbone et l'azote; or ce rapport est ordinairement plus élevé. Dans différentes expériences il a été de 17,65 : 1, 17,54 : 1, 17,5 : 1, 17,36 : 1. Ces nombres paraissent indiquer, en effet, que les échantillons de conicine analysés renfermaient un mélange des deux bases :

$C^{16}H^{15}Az$, coninice;
$C^{18}H^{17}Az$, méthylconicine.

La conicine appartient à la seconde série des bases volatiles; elle renferme 1 équivalent d'hydrogène capable d'être remplacé par un groupe alcoolique, tandis que le groupe ($C^{16}H^{14}$) tient la place de 2 équivalents d'hydrogène. La méthylconicine est une base nitrile ne renfermant plus d'hydrogène libre. En réagissant sur les éthers iodhydriques, elle peut donner naissance à une base ammoniée non volatile.

En résumé, la constitution des bases qui sont décrites dans ce Mémoire est exprimée par les formules suivantes :

Conicine.......... $C^{16}H^{15}Az = \left.\begin{cases} C^{16}H^{14} \\ H \end{cases}\right\} Az;$

Méthylconicine..... $C^{18}H^{17}Az = C^{16}\left.\begin{cases} H^{14} \\ C^{2}H^{3} \end{cases}\right\} Az;$

Éthylconicine...... $C^{20}H^{19}Az = C^{16}\left.\begin{cases} H^{14} \\ C^{4}H^{5} \end{cases}\right\} Az;$

Éthylméthylconicine. $C^{22}H^{23}AzO = C^{18}\left.\begin{cases} H^{17} \\ C^{4}H^{5} \end{cases}\right\} AzO;$

Diéthylconicine.... $C^{24}H^{21}AzO = C^{16}\left.\begin{cases} H^{14} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{cases}\right\} AzO.$

Sur les acétates d'Alumine et sur quelques autres combinaisons de l'Alumine; par M. Walter-Crum (1).

Depuis quelque temps on prépare, dans le nord de l'Angleterre, de grandes quantités de sulfate d'alumine en trai-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XIII, p. 156.

ta[illegible] rectement l'argile par l'acide sulfurique. Ce sel est [illegible] au commerce sous le nom d'*alun concentré*. A l'état de pureté, il renferme $Al^2O^3, 3SO^3 + 18HO$. Cette formule représente précisément la composition d'une substance filiforme que l'on trouve dans les schistes argileux des environs de Bogota, et que M. Boussingault a analysée en 1826.

Lorsqu'on mêle à froid une solution concentrée de ce sulfate d'alumine avec une solution concentrée d'acétate de plomb, on obtient une solution d'acétate d'alumine. La liqueur filtrée, débarrassée de quelques traces d'acide sulfurique et de plomb et abandonnée à elle-même, à une température de 15 à 21 degrés, laisse déposer, au bout de quatre ou cinq jours, une croûte blanche dont l'épaisseur augmente peu à peu. On obtient ainsi des plaques dures porcelainées, qui constituent un acétate d'alumine basique renfermant $Al^2O^3, 2\overline{A}c + 5HO$.

Lorsqu'on chauffe la dissolution concentrée d'acétate d'alumine dont la préparation vient d'être indiquée, elle se trouble, et il se précipite un acétate d'alumine basique qui ne renferme que 2 équivalents d'eau de cristallisation. C'est une poudre assez dense, qui se forme et se précipite d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. A 38 degrés, il s'en dépose une quantité notable au bout de quelques jours; à 71 degrés, tout le sel est précipité en deux ou trois heures, et à l'ébullition en beaucoup moins de temps; il ne reste en dissolution que de l'acide acétique et des traces d'alumine. Le précipité, qui possède une apparence brillante et cristalline, est très-peu soluble dans l'eau froide, dans l'eau chaude et même dans l'acide acétique. Il renferme $Al^2O^3, 2\overline{A}c + 2HO$.

Quoiqu'une dissolution concentrée de triacétate d'alumine ait une grande tendance à déposer un sel insoluble, on peut cependant, en l'évaporant avec précaution à 38 degrés, dans des vases très-plats, la réduire en une masse

sèche et soluble dans l'eau. Le sel que l'on obtient ainsi se présente en paillettes qui offrent l'aspect de la gomme quand on les humecte, et qui se dissolvent entièrement dans l'eau. C'est le *biacétate d'alumine* soluble, qui renferme $Al^2O^3, 2\overline{A}c + 4HO$.

On sait qu'une solution mixte d'acétate d'alumine et de sulfate de potasse se coagule par la chaleur. Le précipité qui se forme dans ces circonstances est du sulfate d'alumine basique renfermant $2\,Al^2O^3, SO^3 + 10\,HO$.

Hydrate d'alumine soluble. — L'action prolongée de la chaleur sur le biacétate d'alumine soluble détermine peu à peu la séparation des éléments de ce sel, sans qu'il se dégage de l'acide acétique ou qu'il se précipite de l'alumine. En même temps les propriétés de cette base sont notablement modifiées; elle devient soluble dans l'eau.

Voici comment on peut préparer une solution d'hydrate d'alumine :

Une solution de biacétate d'alumine, ne renfermant que 1 partie d'alumine sur 200 parties d'eau, est introduite dans un vase bouché qu'on plonge dans un bain d'eau bouillante. On la chauffe ainsi sans interruption pendant dix jours et dix nuits. Au bout de ce temps elle a presque entièrement perdu la saveur astringente de l'alun, et a pris celle de l'acide acétique. La liqueur est maintenant versée dans un vase plat dans lequel on la fait bouillir vivement pendant une heure et demie, en ajoutant de l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Dans cette opération, qui a pour but de chasser l'acide acétique, il faut que la liqueur soit assez étendue pour qu'elle ne renferme que 1 partie d'alumine sur 400 parties d'eau. La solution d'alumine que l'on obtient ainsi n'a aucune saveur, et est presqu'aussi transparente qu'elle l'était avant le dégagement de l'acide acétique. Par une ébullition prolongée et surtout lorsqu'elle devient plus concentrée, elle prend de plus en plus une consistance gommeuse.

Lorsqu'on ajoute une solution de 5 centigrammes d'acide sulfurique dans 50 grammes d'eau à 400 grammes de cette solution d'alumine (renfermant 1 gramme d'alumine), le mélange se prend en une gelée ferme et transparente. Ce coagulum est formé par une combinaison très-basique d'acide sulfurique et d'alumine (1 équivalent d'acide et 15 équivalents d'alumine).

Un grand nombre d'autres acides possèdent, comme l'acide sulfurique, la propriété de coaguler la solution d'alumine.

De petites quantités d'alcali produisent le même effet. C'est ainsi que 5 centigrammes de potasse, dissous dans 50 grammes d'eau, coagulent 450 grammes de solution alumineuse.

Des solutions bouillantes de potasse ou de soude dissolvent le coagulum, en même temps qu'ils transforment l'alumine dans la modification ordinaire. L'acide sulfurique, concentré et chaud, le dissout également avec formation de sulfate d'alumine ordinaire.

L'alumine soluble, qui paraît constituer une modification allotropique de l'alumine ordinaire, est un hydrate renfermant $Al^2O^3\,2HO$. On l'obtient sous cette forme en évaporant au bain-marie une solution d'alumine débarrassée d'acide acétique.

Une des propriétés les plus caractéristiques de la solution d'acétate d'alumine modifiée par la chaleur, c'est qu'elle n'agit plus comme mordant.

Le biacétate d'alumine insoluble se transforme en biacétate soluble lorsqu'on le fait digérer avec une grande quantité d'eau; on remarque même qu'une portion de ce dernier sel se transforme en acide acétique et en alumine soluble.

Acétate de fer. — Le triacétate et le biacétate ferriques déposent de l'oxyde ferrique lorsqu'on les chauffe. Le second sel se décompose déjà à froid, et, à l'ébullition, tout

l'oxyde ferrique qu'il renferme se dépose. Il a été impossible de préparer avec ces sels des produits correspondant aux modifications isomériques du biacétate d'alumine.

De la filtration de l'Air considérée comme un moyen de préserver les substances organiques de la putréfaction; par MM. H. Schröder et Th. de Dusch (1).

Une substance organique récemment bouillie avec de l'eau est préservée de la putréfaction par un courant d'air convenablement filtré sur du coton.

Ce fait intéressant a été démontré par les expériences suivantes :

De la viande a été introduite avec de l'eau au fond d'un ballon hermétiquement fermé par un bouchon enduit de cire, et traversé par deux tubes courbés à angle droit; le premier de ces tubes plongeait dans l'intérieur du ballon à une petite distance de la viande, et était en communication avec un gazomètre aspirateur rempli d'eau. Le second communiquait avec un tube horizontal long de 60 centimètres, large de 3 centimètres et rempli de coton.

L'extrémité antérieure de ce tube était fermée par un bouchon livrant passage à un petit tube par lequel l'air extérieur entrait dans l'appareil.

Un ballon semblable au précédent recevait la même quantité de viande et d'eau qui y restaient exposés à l'action de l'air extérieur.

Les choses étant ainsi disposées, on a fait bouillir pendant quelque temps l'eau contenue dans les deux ballons, de manière à expulser l'air et à coaguler complétement les sucs de la viande. Puis le robinet de l'aspirateur ayant été ouvert, on a fait écouler l'eau goutte à goutte de manière à aspirer l'air lentement par le tube rempli de coton. L'expérience a commencé le 9 février 1853, et a été con-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XIII, p. 232.

tinuée sans interruption jusqu'au 6 mars. Dans le courant de la seconde semaine, la viande et le bouillon contenus dans le ballon ouvert étaient entrés en putréfaction, et repandaient une odeur insupportable. Dans l'autre ballon, les matières ont été soumises à un courant d'air non interrompu jusqu'au 6 mars, et lorsqu'au bout de vingt-trois jours on a ouvert ce ballon, le contenu s'est trouvé parfaitement intact. On n'a pas remarqué la moindre odeur, et lorsqu'on a chauffé, il s'est manifesté l'arome particulier du bouillon frais et chaud. L'expérience ayant été répétée avec le même succès du 20 avril au 14 mai, on a pu en tirer cette conclusion : que la viande récemment bouillie et le bouillon récent se conservent sans altération dans un courant d'air filtré à travers le coton. On est arrivé au même résultat en opérant avec le moût de bière, substance très-fermentescible comme on sait. Exposé pendant vingt-trois jours à un courant d'air filtré, le moût n'a perdu ni son arome, ni sa saveur douce, ni sa réaction faiblement acide. D'un autre côté, quelques expériences ont été tentées dans les mêmes conditions pour conserver le lait bouilli, et la viande simplement chauffée au bain-marie sans addition d'eau. Ces expériences ont donné un résultat négatif, en ce sens que le lait et la viande sans bouillon se putréfiaient dans un courant d'air filtré aussi vite que dans des ballons ouverts.

Un dernier essai a été fait dans la saison la plus chaude de l'année avec de la viande bouillie et du bouillon ; et soit que la cuisson n'ait pas été complète, soit par l'effet d'une autre circonstance, ces matières ne se sont pas conservées sans altération. Cette dernière expérience ne saurait toutefois infirmer les résultats positifs que les premières ont donnés.

Il paraîtrait, ajoutent les auteurs, que certaines décompositions spontanées de substances organiques n'exigent, pour commencer et pour s'accomplir, que le concours de

l'oxygène atmosphérique : telles sont la putréfaction de la viande fraîche, de la caséine du lait, la transformation de la lactine en acide lactique. Dans d'autres phénomènes de fermentation et de putréfaction, c'est non-seulement l'oxygène qui intervient, mais ce sont encore certains éléments inconnus de l'air que l'on peut en éliminer en le chauffant, comme l'a fait M. Schwann, ou en le filtrant sur le coton.

Notices chimiques; par M. J. Stenhouse (1).

On emploie à Sumatra les feuilles de café séchées ou légèrement grillées pour préparer des infusions qui remplacent le café ou le thé. M. Stenhouse a analysé ces feuilles séchées, et en a retiré près de 1 $\frac{1}{2}$ p. 100 de théine. Elles renferment, par conséquent, un peu plus de ce principe que les graines elles-mêmes, et sensiblement autant que le thé du Paraguay, qui est formé par les feuilles et les rameaux desséchés de l'*Ilex paraguayensis*. Elles sont aussi plus riches en *acide caféique* que les graines de café. Cet acide incristallisable ne précipite pas la gélatine, comme le fait l'acide tannique dont on l'avait rapproché. Sa propriété la plus intéressante, c'est de fournir de la *quinone* lorsqu'on le distille avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. On peut retirer la quinone du café, et en plus grande quantité encore des feuilles de café, en opérant de la manière suivante : on fait bouillir ces matières avec une grande quantité d'eau et un peu de lait de chaux. La liqueur brune que l'on obtient ainsi est évaporée à siccité, et le résidu mélangé avec 3 parties de peroxyde de manganèse est traité par 1 partie d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Une partie de la quinone volatile se dépose en cristaux sur le col de la cor-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. III, p. 244.

du Japon
a retiré un
cristallise e
l'eau. soluble

... Alantoïne;

ave
oxyd
combinai
de l
renferm
riche en
bain
forme
par l'eau.
blanche qui

par
précipité vo-

voir que le procédé remarquable que M. Liebig emploie pour doser l'urée n'est pas applicable dans les cas où l'urée renferme de l'allantoïne.

Sur la formation de l'Amarine, de la Furfurine et d'une nouvelle base, l'Anisine; par M. C. Bertagnini (1).

Sous l'influence de la potasse caustique, les hydramides se transforment, comme on sait, en alcaloïdes. La même transformation peut s'accomplir sous l'influence de la chaleur seule.

Lorsqu'on expose l'hydrobenzamide pure, pendant trois ou quatre heures, à une température de 120 à 130 degrés, on obtient par le refroidissement une masse vitreuse qui n'est autre chose que l'amarine.

La furfuramide, chauffée pendant une demi-heure à 110 ou 120 degrés, se transforme en furfurine.

L'anishydramide pure fond à 120 degrés en un liquide jaunâtre qui, maintenu pendant deux heures à une température de 165 à 170 degrés, se transforme, sans changer d'aspect, en une nouvelle base. Ce nouveau produit isomérique avec l'anishydramide est l'*anisine*. A l'état de pureté, l'anisine cristallise en prismes transparents, peu solubles dans l'eau bouillante et dans l'éther, solubles dans l'alcool; ses dissolutions sont fortement alcalines et ont une saveur amère. Sa composition est représentée par la formule

$$C^{48}H^{24}Az^2O^6.$$

Avec les acides, elle forme des sels définis. Le chlorhydrate cristallise en aiguilles blanches renfermant $C^{48}H^{24}Az^2O^6$, $ClH + 2\frac{1}{2}HO$; à 100 degrés, ce sel perd son eau. Il forme avec le chlorure de platine un sel double cristallisable en lamelles jaunes orangées et renfermant $C^{48}H^{24}Az^2O^6, ClH + PtCl^2$.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XII, p. 127.

Sur la formation du Benzonitrile avec l'acide hippurique; par MM. Limpricht et von Uslar (1).

On sait que M. Fehling a obtenu le benzonitrile ou l'azobenzoïle par la distillation du benzoate d'ammoniaque. Ce corps se forme aussi par la distillation sèche de l'acide hippurique.

A 130 degrés cet acide fond, et à 240 degrés la masse fondue entre en ébullition, en dégageant des vapeurs d'acide benzoïque, des traces d'acide prussique et du benzonitrile dont les vapeurs se condensent en un liquide oléagineux.

Purifié par la distillation avec de l'eau et une rectification sur la chaux caustique, ce liquide est incolore, fortement réfringent, et possède l'odeur de l'essence d'amandes amères. Son point d'ébullition est situé à 192 degrés, et sa composition est représentée par la formule

$$C^{14} H^{5} Az.$$

Sur la sécrétion de l'Urée considérée comme donnant la mesure des métamorphoses des tissus ; par M. Bischoff (2).

M. Bischoff, mettant à profit le procédé de dosage de l'urée indiqué par M. Liebig, a entrepris une série de recherches sur la sécrétion de ce principe. Voici les propositions qu'il déduit de ses nombreuses expériences :

1°. L'urée doit être considérée comme le produit des métamorphoses des tissus et de la décomposition des matériaux azotés de l'organisme. Elle ne se forme jamais directement dans le système vasculaire aux dépens de l'albumine du sang ; la gélatine seule, quand elle entre accidentellement dans le torrent de la circulation, ce qui est rare, peut donner lieu à la formation de l'urée, dans le sang même.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* nouvelle série, t. XII, p. 133.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* nouvelle série, t. XII, p. 101.

2°. Quoique l'urée résulte de la transformation des matériaux déjà élaborés et formant les organes, les aliments exercent cependant sur la sécrétion de ce principe et sur les métamorphoses des tissus, une influence plus considérable qu'on ne l'a pensé jusqu'à présent. A la vérité, la sécrétion de l'urée continue pendant l'abstinence, mais la quantité d'urée sécrétée diminue considérablement dans ces conditions. C'est ainsi qu'un chien qui avait dévoré en vingt-quatre heures 4 000 grammes de viande de vache, sans graisse ni os, a sécrété pendant ce temps 190 grammes d'urée, tandis qu'il n'en a éliminé que 6 à 8 grammes sous l'influence d'une alimentation plus pauvre (500 grammes de pommes de terre et 950 grammes de graisse).

3°. L'azote contenue dans l'urée éliminée pendant un certain temps ne représente jamais la quantité totale d'azote que renfermaient les aliments; une partie de ce principe est donc éliminée de l'organisme sous une autre forme. Chez le chien qui avait été soumis à ces expériences, les aliments renfermaient un excès d'azote. Son urine ne renfermait pas l'acide urique et seulement des traces de matières azotées autres que l'urée, et ses excréments ne renfermaient que de très-petites quantités d'azote. Il est donc difficile d'indiquer sous quelle forme l'excès d'azote a été éliminé. Ce qu'il y a de plus probable, c'est qu'une partie de l'urée s'est transformée dans le sang, ou peut-être dans la vessie, en carbonate d'ammoniaque qui a été éliminé soit par la peau et par les poumons, soit par l'urine.

La proportion d'azote qu'on ne retrouve pas dans l'urée est variable; elle a atteint son maximum dans le cas d'une nourriture azotée insuffisante (250 grammes de viande), où elle dépasse les deux tiers de la quantité totale de l'azote contenue dans les aliments. Dans les conditions normales, quand l'alimentation azotée suffit pour maintenir le poids du corps constant (500 grammes de viande), l'excès d'azote qu'on ne retrouve pas dans l'urine n'est qu'un tiers de la

quantité totale d'azote. Il diminue considérablement et se réduit presqu'à rien avec une nourriture azotée surabondante; dans ce cas, par conséquent, l'azote contenu dans l'urée représente, à peu de chose près, celui qui était contenu dans les aliments.

4°. La quantité d'urée éliminée est en rapport plus ou moins direct avec la quantité d'urine excrétée. Quoique la densité de l'urine puisse varier, et qu'une urine dense soit généralement riche en urée, il n'en est pas moins vrai qu'une grande quantité d'urine entraîne, en somme, une quantité considérable d'urée.

5°. Le sel marin augmente la proportion de l'urée excrétée. Un chien qui recevait journellement une livre de viande et qui sécrétait en moyenne, sous l'influence de ce régime normal, $22^{gr},50$ d'urée, en éliminait $28^{gr},34$ quand on ajoutait environ 12 grammes de sel marin à sa ration ordinaire.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Lettre de M. Faraday à M. de la Rive sur le développement des Courants induits dans les liquides (1).

Interrogé par M. de la Rive sur la question de savoir si un courant d'induction pouvait se développer dans un liquide aussi bien que dans un conducteur solide, M. Faraday a répondu par les expériences suivantes :

On a pris un puissant électro-aimant en fer à cheval, dont les branches étaient terminées par deux surfaces ho-

(1) *Bibliothèque universelle de Genève,* mars 1854.

rizontales, chacune d'environ 14 centimètres carrés, séparées par un intervalle de 9 centimètres. On a posé sur ces deux surfaces un barreau de fer doux de 12 centimètres de longueur sur 43 millimètres de diamètre, autour duquel on a enroulé en hélice un tube de caoutchouc vulcanisé, de 6 millimètres de diamètre intérieur, 12 millimètres de diamètre extérieur et $2^m,60$ de longueur; on s'est arrangé de manière qu'il y eût à chaque extrémité de l'hélice un bout de tube libre d'à peu près 30 centimètres de longueur. On a rempli ce tube, par aspiration, avec de l'acide sulfurique étendu, et l'on a introduit dans les deux bouts non enroulés les extrémités de deux gros fils de cuivre communiquant avec un galvanomètre de 300 tours, placés à 6 mètres de distance de l'aimant. On a attendu que le courant produit par l'hétérogénéité des fils de cuivre eût entièrement disparu, et l'on a magnétisé l'électro-aimant par l'action du courant d'une pile de 20 éléments de Grove. On a obtenu un faible courant d'induction, qui a fait dévier l'aiguille galvanométrique d'environ 2 degrés. Pour ne pas confondre l'effet dû à ce courant avec l'effet dû à l'action directe de l'électro-aimant sur l'aiguille galvanométrique, on a arrangé les communications de manière que ces deux effets fussent contraires.

Dans une seconde expérience, on a remplacé l'acide étendu par de l'eau distillée. Le courant induit n'a pas été appréciable, par suite de la mauvaise conductibilité du liquide.

M. Faraday termine sa Lettre par les réflexions suivantes.

« La conductibilité en vertu de laquelle le courant induit est produit, a-t-elle le caractère de la conductibilité électrolytique ou celui de la conductibilité simple? c'est ce que je ne saurais dire. Les phénomènes qui sont décrits dans cette Note ne peuvent aider à la solution de cette question, parce que les courants induits peuvent se propager suivant l'un et l'autre mode. Je crois qu'il existe dans les li-

quides une conductibilité propre, et qu'elle peut propager un faible courant d'induction qui n'exerce que pour un instant une tendance à l'électrolyse; tandis qu'un courant induit plus fort peut être transmis en partie de la même manière, en partie par une action électrolytique complète. »

Sur les Courants électriques produits par les végétaux vivants; par M. Buff (1).

Dans ces derniers temps, M. Wartmann (2) et M. Becquerel (3) ont étudié les propriétés électromotrices des végétaux : en touchant deux points différents d'une même plante avec des lames de platine communiquant avec les extrémités d'un galvanomètre, ils ont obtenu des courants électriques soumis à des lois assez simples. M. Buff s'est proposé de reprendre les expériences de ces physiciens, sans mettre en contact direct les lames de platine avec les organes végétaux, en opérant par conséquent à peu près comme M. du Bois-Reymond dans ses Recherches sur l'électricité animale.

Afin de changer le moins possible les conditions naturelles où une plante se trouve placée, M. Buff a employé l'eau comme intermédiaire pour établir la communication entre divers points de la plante et le galvanomètre. La disposition expérimentale était la suivante : Deux vases de verre contenaient une couche de mercure d'environ 2 centimètres d'épaisseur, dans laquelle plongeaient les extrémités de deux fils de platine enfermés dans des tubes de verre. Sur le mercure on versait de l'eau; on faisait communiquer les fils de platine avec un galvanomètre, et, en fermant le circuit par une bande de papier humide, on s'assurait de l'absence de toute force électomotrice due à l'hétérogénéité du

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome LXXXIX, page 76.
(2) *Bibliothèque universelle de Genève,* année 1850.
(3) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XXXI, page 40.

mercure : il n'existait presque jamais de force électromotrice de ce genre, ou s'il en existait une, on la faisait promptement disparaître par l'agitation du mercure ; on évitait ainsi les difficultés qui se seraient si souvent présentées si les fils de platine eussent été en contact direct avec l'eau. Ensuite on supprimait la bande de papier et l'on faisait plonger dans l'eau les deux parties de la plante dont on voulait examiner l'état électrique.

M. Buff a d'abord comparé l'état électrique des feuilles avec celui des racines. La plante ayant été enlevée de terre et ses racines bien nettoyées dans un courant d'eau, de manière à enlever toute la terre adhérente, sans altérer en aucune manière l'état de la surface, on fit plonger les racines dans l'un des vases, et les feuilles dans l'autre. On obtint ainsi un courant dirigé constamment des racines vers les feuilles à travers la plante, mais dont l'intensité variait d'une plante à une autre. Pour être bien sûr de l'absence de toute action électromotrice étrangère, on renversait la plante sur elle-même, et la direction du courant était immédiatement changée. Lorsqu'on a opéré sur des plantes très-sèches ou très-résineuses et, par suite, très-peu conductrices, on a disposé plusieurs individus parallèlement les uns aux autres dans les mêmes expériences. On a examiné de cette façon les plantes dont voici la liste :

Pommier (1) ;	Beta oleracea ;	Fraisier ;
Prunier (1) ;	Daucus carota ;	Nicotiana tabacum ;
Sapin (1) ;	Oxalis stricta ;	Diverses graminées ;
Rosier (1) ;	Reseda ;	Cactus opuntia ;
Euphorbes diverses ;	Viola tricolor ;	Erica urceolaris ;
Senecio vulgaris ;	Viola canina ;	Acropera Laddigesii (2).

On a ensuite examiné des branches séparées du végétal, en plongeant les feuilles dans un des vases pleins d'eau, et

(1) Les expériences ont été faites avec de très-jeunes arbrisseaux.
(2) Plante de la famille des Orchidées.

l'extrémité coupée dans l'autre. On a toujours obtenu un courant dirigé à travers la plante de la section artificiellement mise à nu vers les feuilles. On a expérimenté de la sorte sur les plantes précédentes et sur un certain nombre d'autres dont voici la liste :

Chêne ;
Charme ;
Saule ;
Populus alba ;
Paulownia imperialis ;
Érable ;
Nerium oleander ;
Thé ;
Spiræa ulmaria ;
Vigne ;
Pinus sylvestris ;
Pinus lanceolata ;
Sedum tectorum ;
Sedum hybridum ;
Tropœolum majus ;
Diverses fougères ;
Raifort ;
Chêne ;
Pavot ;
Genévrier ;
Groseillier.

Les courants ainsi obtenus ont souvent persisté pendant plusieurs heures, sans jamais changer de direction.

Si l'on enlevait l'écorce en un point quelconque de la plante, et si l'on faisait plonger dans un des vases la partie ainsi mise à nu, les feuilles plongeant dans l'autre vase, on obtenait toujours un courant dirigé, dans l'intérieur de la plante, de la partie mise à nu vers les feuilles. Entre deux feuilles intactes il ne s'établissait aucun courant ; mais, si l'une des feuilles était déchirée, il se produisait un courant dirigé de la feuille déchirée vers la feuille demeurée intacte.

On pouvait même obtenir un courant avec une feuille unique, en y faisant une déchirure et établissant un circuit entre la déchirure et la portion intacte de la feuille. Ces expériences prouvent clairement que les courants dont il s'agit n'existent pas dans la plante vivante, puisqu'on

peut leur donner telle direction qu'on voudra, par rapport aux organes de la végétation, en choisissant convenablement le point où l'on met à nu l'intérieur du végétal.

L'écorce jeune et fraîche, les boutons et les fleurs se comportent exactement comme les feuilles. Il en est de même d'un certain nombre de fruits : tels sont les raisins, les pommes, les prunes, les baies de l'épine-vinette, celles du troëne, les capsules du raifort, les gousses de vesce, etc.

Il n'est pas nécessaire d'enlever toute l'écorce pour observer les effets qui viennent d'être décrits; il suffit d'arracher l'épiderme. L'intérieur de l'écorce se comporte donc, par rapport aux feuilles, comme l'intérieur du bois.

Enfin, même dans les champignons, on peut observer des phénomènes semblables ; l'intérieur du champignon est négatif par rapport à sa surface intacte. L'expérience a été faite sur les champignons suivants :

Agaricus campestris ;
Agaricus nudus ;
Agaricus muscarius;
Lycoperdon gemmatum.

On peut donc regarder comme établi *que les racines et toutes les parties internes des plantes qui sont remplies des sucs de la végétation, sont négatives par rapport à la surface plus ou moins humide des feuilles, des fleurs, des fruits et des jeunes rameaux.*

La raison de ce phénomène est facile à concevoir. L'intérieur de plante contient des sucs de diverse nature qui ne peuvent passer à travers l'épiderme, tandis que l'humidité extérieure imbibe toujours un peu cette membrane. On a donc en contact une membrane imbibée d'eau et des organes végétaux chargés de liquides de diverse nature ; si l'on établit entre cette membrane et ces organes un circuit fermé, il doit évidemment se produire un courant. Mais il paraît aussi assez évident que ce courant n'a qu'un rapport très-

indirect et très-éloigné avec les phénomènes de la végétation.

Sur le dégagement d'Électricité qui accompagne l'évaporation ; par M. Buff (1).

Tous les physiciens connaissent les expériences de M. Pouillet sur l'électricité dégagée dans l'évaporation de l'eau. Dans une capsule de platine fortement chauffée, reposant sur le plateau supérieur d'un électroscope condensateur, M. Pouillet projetait une petite quantité d'eau : les phénomènes désignés sous le nom d'état sphéroïdal se montraient d'abord, puis au bout de quelques instants, l'eau arrivant au contact du platine s'évaporait brusquement comme par une sorte d'explosion, et l'on trouvait sur l'électroscope une assez forte charge électrique; le signe de l'électricité dépendait de la nature des substances contenues dans l'eau en dissolution.

Cette expérience ne donnant aucun résultat lorsque l'évaporation s'opère graduellement, par exemple lorsqu'on verse l'eau froide dans la capsule également froide, et qu'ensuite on en élève la température, plusieurs physiciens ont attribué l'électricité dégagée à la même cause qui agit dans la machine d'Armströng, c'est-à-dire au frottement des gouttelettes liquides mécaniquement entraînées contre les parois du creuset de platine. Telle a été, par exemple, l'opinion de M. Reich (2) et de M. Riess (3). M. Buff a pensé qu'il existait une autre cause de dégagement de l'électricité qui devait agir dans l'évaporation lente aussi bien que dans l'évaporation spontanée, savoir, la force électromotrice développée par le contact d'un li-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXXXIX, p. 203, oct. 1853.

(2) *Mémoires de la Société royale des Sciences de Saxe,* année 1846, [illegible]).

(3) *Poggendorff's Annalen,* tome LXIX, page 286, année 1846.

quide et d'une capsule de métal. Ses expériences ont eu pour objet de manifester l'action de cette cause.

M. Buff a disposé ses appareils de manière à écarter l'influence de l'électricité de la flamme par laquelle le liquide était échauffé. Le liquide était renfermé dans une cornue de verre, chauffée par une lampe à esprit-de-vin. Un fil de métal, enveloppé d'un tube de verre qui le préservait du contact de la vapeur, plongeait par une extrémité dans le liquide, et par l'autre extrémité communiquait avec un des plateaux d'un électroscope condensateur. A l'ouverture de la cornue était placée une lame de platine bien isolée que les vapeurs devaient rencontrer en se dégageant, et qui communiquait, par sa deuxième extrémité, avec le second plateau de l'électroscope. Dans ces conditions, l'échauffement du liquide et l'évaporation lente qui en résultait étaient accompagnés d'une charge très-sensible du condensateur; mais la force et le signe de cette charge dépendaient à la fois de la nature du liquide, et de la nature du fil conducteur qui y était plongé. Si l'on retirait le fil de métal plongé dans le liquide, ou si simplement on cessait de le faire communiquer avec le plateau du condensateur (1), tout signe d'électricité disparaissait; l'évaporation d'un liquide isolé ne dégage donc pas d'électricité.

Dans une première expérience, le liquide était de l'eau de source ordinaire; le fil métallique plongeant dans le liquide était un fil de zinc, et les plateaux du condensateur étaient en laiton doré. Dès que l'évaporation fut devenue un peu active, bien avant l'ébullition, le plateau communiquant avec le fil de zinc se chargea d'électricité négative, et l'autre plateau d'électricité positive. En substi-

---

(1) Cette communication peut d'ailleurs être médiate ou immédiate : ainsi on peut faire communiquer le fil et le plateau simultanément avec le sol; l'effet est le même que s'ils étaient en contact direct l'un avec l'autre.

tuant successivement au zinc du cuivre, de l'argent et du platine, les phénomènes se montrèrent encore, mais avec une intensité de plus en plus faible.

On peut conclure, avec certitude, de ces expériences que lorsque l'eau s'évapore au contact d'un métal, la vapeur qui s'élève est chargée d'électricité positive, indépendamment de tout frottement; mais cette électricité n'est pas un produit de l'évaporation : elle est due au contact du métal et du liquide, et peut être plus ou moins abondante suivant la nature du métal; le liquide est électrisé positivement par suite de ce contact et dégage en conséquence une vapeur chargée d'électricité.

La force électromotrice qui se développe au contact du fil métallique et du liquide n'est pas seule en jeu dans l'expérience précédente : il existe aussi une force électromotrice au contact du fil métallique et du plateau de l'électroscope, et ses effets peuvent augmenter, diminuer ou même faire disparaître ceux de la première force électromotrice. Lorsque le fil plongé dans le liquide est un fil de zinc, la force électromotrice due au contact du zinc et de l'eau est très-supérieure à celle qui peut être due au contact de deux métaux différents, et les phénomènes sont à peu près indépendants de la nature des plateaux de l'électroscope. Cependant, même dans ce cas, la charge de l'électroscope est sensiblement moindre lorsque le fil de zinc touche un plateau de zinc que lorsqu'il touche un plateau de cuivre doré. Lorsque le métal immergé dans l'eau est un métal peu oxydable, les deux forces électromotrices sont comparables, et l'influence de la nature du plateau du condensateur devient très-évidente. Ainsi, avec un fil de cuivre et un plateau de zinc, la charge est très-faible; avec un fil de platine et un plateau de zinc, elle est renversée, et la vapeur se dégage chargée d'électricité négative.

M. Buff a substitué à l'eau successivement une dissolution de sel marin, une dissolution de potasse, de l'acide

sulfurique étendu et de l'acide nitrique étendu. Les vapeurs ont toujours été électrisées comme le liquide devait l'être par son contact avec le fil métallique immergé. Ainsi, en prenant de l'acide nitrique et un fil de platine, les vapeurs sont fortement négatives; on sait, en effet, que par son contact avec le platine, l'acide nitrique se charge d'électricité négative.

Il est facile de comprendre pourquoi, dans les expériences antérieures à celles de M. Buff, l'évaporation lente des liquides n'avait pas fourni de signes d'électricité. L'eau ou la dissolution examinée était contenue dans une capsule de platine reposant sur le plateau supérieur d'un condensateur; le plateau inférieur était mis en communication avec le sol par l'intermédiaire d'un fil de platine que l'on tenait à la main : il est visible que l'humidité de la main agissait sur le fil de platine à peu près comme la dissolution agissait sur la capsule qui le contenait, et que, par raison de symétrie, tout dégagement d'électricité était impossible.

Note sur un phénomène de Lumière électrique observé par Neeff; par M. Riess (1).

En observant au microscope les étincelles produites par le passage d'un courant magnéto-électrique entre une pointe de platine et une lame oscillante du même métal, M. Neeff reconnut que l'électrode négative était seule lumineuse, et il crut pouvoir conclure de cette observation que l'étincelle électrique engendre, à l'électrode négative, de la lumière sans chaleur, et à l'électrode positive, de la chaleur sans lumière (2). Cette opinion singulière a été adoptée par quelques physiciens; pour ceux qui se sont refusés à l'admettre,

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCI, page 290; février 1854.

(2) *Poggendorff's Annalen*, tome LXVI, page 414; et tome LXIX, page 141; années 1845 et 1846.

tuant su ... ande ... et un
platine ... uel d ... connais-
une ir

Or ... ament l'expérience. l'a
que ... is il a ramené le phéno-
per ... que M. Faraday a désigné
pe ... ure. Lorsque l'étincelle est
n ... entre deux conducteurs très-
... négatif seul s'environne d'une
... cteur positif demeure obscur,
... mère, les deux conducteurs pa-
... eux. L'électricité se décharge donc
... ns produire de lumière. Le phéno-
... s indifféremment produit par l'élec-
... ou par les courants d'induction. Ce
... it dans l'expérience de M. Neeff, c'est
... passer dans l'atmosphère comme elles
... te dans le vide. Les observations sui-
... plication de cette singularité.
... ommuniquer les extrémités du fil induit
... reil d'induction avec une plaque et une
... dont il pouvait à volonté faire varier la
... distance un peu grande de ces deux élec-
... n'a rien offert de particulier : un arc
... s'est montré, à chaque étincelle, entre la
... nte. La distance ayant été diminuée, les
... venues de plus en plus nombreuses et rap-
... l'aspect des phénomènes s'est tout à coup
... elle a perdu presque tout son éclat, et en
... ne vive lumière bleue s'est montrée à la
... ctrode négative seulement (cette dernière
... exigé l'usage du microscope). Dans cette lu-
... existait un certain nombre de points blancs
dont le nombre et la position étaient inces-
... bles, et que M. Riess considère comme des

particules de platine incandescent détachées par la décharge. Ces points brillants se voyaient aussi quelquefois sur l'électrode positive; ils ont disparu presque entièrement lorsqu'on a remplacé les électrodes de platine par des électrodes construites avec un alliage particulier de platine.

Dans ces observations, la cause du phénomène est assez évidente. Lorsque les étincelles se succèdent très-rapidement dans un espace très-resserré, l'air se raréfie promptement entre les électrodes, et les caractères particuliers aux décharges électriques produites dans l'air raréfié se manifestent immédiatement. Le phénomène observé par M. Neeff n'est donc qu'un cas particulier d'un autre phénomène beaucoup plus général.

MÉTÉOROLOGIE. — M. LE VERRIER *présente à l'Académie des Sciences un résumé des observations de la pression barométrique et de la température, faites à l'Observatoire impérial de Paris pendant les mois de Janvier, Février, Mars et Avril* 1854, *et accompagne cette communication des remarques suivantes :*

Comme nous ne conservons pas, pour les mois de Janvier et Février, la même forme de publication que par le passé, j'en dois dire le motif. Quelques explications sont en outre nécessaires pour que les chiffres qui représentent la température aient un sens précis.

Les indications relatives à la pression barométrique et à la température ont été publiées jusqu'en Décembre 1853 inclusivement, dans les *Comptes rendus* de l'Académie des Sciences. On les a présentées pour 9 heures du matin, midi, 3 heures et 9 heures du soir, dans des tableaux d'une régularité absolue; l'indication ne faisant jamais défaut.

J'aurais assurément donné la même forme à la publica-

... obtenus en Janvier, antérieurement à ... si je n'y avais rencontré des diffi- ... en effet, l'observation n'a ... entre autres, elle a été ... six fois elle a été totale- ... pour conserver à la publica- ... avait antérieurement, ... en supposer quelques-unes.

... pas été faites en Janvier 1854 ... précédentes, j'aurais pu, ... observations météorologiques ... aux *Comptes rendus*, trou- ... nombreux exemples de la ... dont il s'agit ont ... pas nécessaire d'entrer ... procédés auxquels je ...

... pour premier devoir de ne ... que les observations ... pour le ... du registre ... ramener ... usage générale- ...

... bien qu'à ... de la ré- ...

... deviennent ... prendre l'an- ... les tableaux ... réelle- ... Lors- ... à rendre ... irrégularité, ... observation eût oc-

cupée dans le tableau, et nous en donnerons le résultat dans une *note*. On remarquera qu'en Avril, le jour de Pâques excepté, les observations ont été faites aux heures normales avec la plus grande régularité.

Les températures données en Janvier et en Février sont uniquement rapportées à un thermomètre fixe, antérieurement établi vers l'angle Nord-Est du bâtiment.

En déterminant avec soin le zéro de ce thermomètre, nous avons trouvé que ses indications brutes doivent être diminuées de $0°,4$ à $0°$, et de $0°,5$ à 24 degrés. Nous n'avons pas appliqué cette correction aux résultats donnés en Janvier et Février afin de les laisser comparables aux résultats antérieurement publiés.

Mais, à partir du 1er Mars inclusivement, les températures que nous donnons comme étant fournies par le thermomètre fixe, ont subi la correction que nous venons de signaler; en sorte qu'on doit s'attendre à trouver les moyennes annuelles des nouvelles températures, plus faibles que celles des années immédiatement précédentes, d'un peu plus de 4 dixièmes de degré.

Le thermomètre fixe, là où il est placé depuis longtemps, et où nous l'avons laissé, ne subit-il pas d'influences fâcheuses de la part de masses aussi considérables que les murailles de l'Observatoire, masses presque toujours en retard sur la température de l'air? Dans le but d'éclaircir ce point, nous avons placé à côté du thermomètre fixe un second thermomètre comparé avec le premier, et auquel on peut imprimer un mouvement de rotation alternatif assez fort pour accroître, autant que possible, l'influence directe de l'air sur la température de ce thermomètre. On trouvera inscrites, à partir du 3 Mars à midi et à côté des indications du thermomètre *fixe*, celles du thermomètre *tournant*, qu'on doit croire plus voisines de la vraie température de l'air. On peut voir, dès à présent, que les deux indications ne sont pas comparables. A 3 heures du soir entre autres,

Observations météorologiques faites à l'Observatoire de Paris. — JANVIER 18[illegible]

JOURS	HEURES. Temps vrai.	BAROMÈT. à zéro	THERMOM. extérieur.
	h m		
1	0	747,74	— 0,1
	9 15	741,71	0,6
	midi	741,79	0,8
	9 42	746,56	— 2,3
2	9 30	744,05	— 1,6
	midi	742,27	— 0,7
	3	741,12	0,6
	9	740,74	2,0
3	9 48	740,41	1,0
	midi	738,39	2,5
	9	732,68	2,4
4	9	730,50	3,6
	midi	729,69	4,9
	3	733,01	5,0
	9	732,34	2,8
5	8 15	733,10	3,1
	9	733,48	3,2
	midi	734,31	4,2
	3	733,59	3,0
	9	734,48	3,8
6	9 40	736,51	3,5
	midi	737,75	4,7
	3	739,45	4,6
7	9	742,90	3,8
	midi	740,86	6,2
	3 30	737,37	7,7
	9 30	736,04	7,1
	10	735,61	7,0
8	9 10	738,72	7,3
	midi 10	739,48	8,3
	3	740,45	7,8
	9	741,68	3,6
9	9	740,88	5,4
	midi	739,68	6,5
	4	738,61	6,4
	9	739,34	5,2
10	10	742,36	5,1
	midi	742,43	5,4
	3	743,36	4,8
	11	747,12	4,0
11	11	751,69	5,0
	midi	751,75	4,5
	3	752,39	5,2
	9	754,71	3,7
12	10	755,46	3,6
	midi	754,64	4,6
	3	754,17	4,3
	9	754,26	0,5
13	11	753,20	0,8
	midi	753,02	1,5
	3	752,50	1,6
	9 45	752,05	0,8

JOURS	HEURES. Temps vrai.	BAROMÈT. à zéro.	THERMOM. extérieur.
	h m		
14	10	752,55	3,1
	midi	752,00	4,6
	3	751,73	4,6
	9	751,17	2,5
15	9	749,97	1,6
	midi	750,08	4,4
	3	750,06	6,0
	10 40	752,32	4,3
16	9 20	756,35	5,5
	midi	756,43	10,0
	3	757,02	11,6
	9	759,40	5,8
17	2 30	760,69	3,6
	10 40	763,50	5,5
	midi	763,30	6,4
	3	763,48	7,3
	11 30	764,38	4,4
18	9 25	765,35	1,3
	midi	764,73	3,0
	3	763,94	4,2
	9 30	762,56	2,5
19	9	759,62	0,1
	midi	759,26	0,9
	4 30	759,03	1,6
20	9 40	762,33	— 0,9
	midi 5	762,42	1,2
	3	762,43	3,1
	9	764,38	2,5
21	9 15	768,53	1,2
	midi 15	768,07	3,2
	3	767,31	3,8
	9	766,68	3,3
22	9	763,14	— 1,7
	midi	761,94	1,5
	3	760,76	5,6
	9	761,14	2,6
23	9	763,20	2,6
	midi	762,77	5,4
	3	762,22	6,6
	9	762,56	5,7
24	9 33	757,55	5,1
	midi	756,66	4,7
	3	753,42	7,8
	9	752,65	7,8
25	3	757,65	5,4
	9 5	764,12	4,1
	midi	764,42	7,0
	3	765,79	7,7
	9	767,38	5,3
26	9	769,32	7,8
	midi	770,99	10,7
	3	771,78	9,6
	9	774,62	5,3

JOURS	HEURES. Temps vrai.	BAROMÈT. à zéro.	THERM[illegible] extéri[illegible]
	h m		
27	10	774,67	5[illegible]
	midi	774,20	7[illegible]
	3	772,67	6[illegible]
	9	770,32	2[illegible]
	11	769,68	2[illegible]
28	9 10	765,98	2[illegible]
	midi	765,05	5[illegible]
	9 37	765,54	6[illegible]
29	9 30	763,71	4[illegible]
	midi	760,91	6[illegible]
	3	759,50	9[illegible]
	11	761,08	10[illegible]
30	9	764,54	11[illegible]
	midi	764,67	12[illegible]
	8	765,12	9[illegible]
	9 45	765,89	9[illegible]
31	9 15	767,62	8[illegible]
	midi	767,32	9[illegible]
	3	766,11	9[illegible]
	9	764,89	7[illegible]

Températures extrêmes.

JOURS	MAXIMA.	MINIMA.
1	1,7	0,0
2	2,3	— 3,9
3	3,6	0,7
4	5,3	2,4
5	4,6	2,4
6	5,6	2,4
7	8,6	2,6
8	9,1	6,6
9	8,6	2,2
10	5,8	3,5
11	5,2	4,3
12	4,8	2,1
13	1,9	0,1
14	4,7	0,9
15	6,4	0,7
16	12,3	1,7
17	9,3	2,5
18	4,6	0,8
19	2,4	— 0,4
20	4,3	— 1,6
21	4,5	0,5
22	5,7	— 1,8
23	7,1	1,5
24	8,6	3,8
25	8,4	3,0
26	10,6	5,4
27	7,2	1,7
28	7,7	1,2
29	Pas de maxim.	2,3
30	12,1	
31	9,8	8,5

… météorologiques faites à l'Observatoire de Paris. — FÉVRIER 1854.

BAROMÈT. à zéro.	THERMOM. extérieur.
761,48	7,5
760,71	7,7
759,97	7,9
759,08	6,8
760,46	7,2
760,65	8,4
761,32	7,6
763,77	5,1
764,19	3,0
764,50	2,3
763,84	5,0
762,48	6,2
762,51	3,1
760,29	1,0
759,34	3,8
758,68	6,0
759,25	4,9
760,19	6,8
760,29	8,4
760,49	9,4
760,97	10,1
762,68	10,5
763,73	10,9
763,79	11,5
765,09	10,6
764,58	10,3
763,87	11,9
762,92	12,8
761,67	9,6
762,85	7,2
763,80	8,1
764,00	8,0
764,72	4,7
761,84	6,2
759,78	7,5
756,86	8,2
758,92	2,6
761,69	3,9
761,46	5,3
760,83	5,3
762,04	2,5
763,20	2,2
763,21	4,4
763,09	3,8
763,12	2,1
761,30	1,6
761,15	4,4
760,70	5,3
760,98	2,2
769,11	
770,24	— 2,1
770,25	— 1,0
772,70	— 4,0

JOURS	HEURES. Temps vrai.	BAROMÈT. à zéro.	THERMOM. extérieur.
	h m		
14	9 10	774,15	— 3,7
	midi	773,64	— 1,0
	3	771,47	— 0,2
	9 35	769,22	— 3,9
15	9	758,12	— 0,3
	midi	755,63	2,4
	3	754,14	3,3
	9	756,38	2,0
16	9	758,37	1,3
	midi	758,95	3,0
	3	759,09	2,7
	9	761,24	— 0,8
17	9	757,35	3,6
	midi	756,24	6,2
	3	753,42	7,0
	9	748,53	6,2
18	9 5	745,26	0,9
	midi	747,54	3,4
	3	748,12	4,8
	9	750,11	0,7
19	9	754,40	1,6
	midi	754,79	2,9
	3	755,28	3,9
	9	757,97	1,0
20	9	758,99	1,1
	midi	758,90	3,5
	3	757,98	2,3
	9	757,06	1,2
21	9	761,22	2,0
	midi	762,48	3,0
	3	762,95	4,0
	9	765,81	3,4
22	9	767,32	1,2
	midi	766,48	2,6
	3	765,18	3,4
	9	762,87	2,8
23	9 5	763,15	5,2
	midi	765,96	7,0
	3	768,05	8,0
	9 5	772,98	2,8
24	9 5	774,01	5,0
	midi	773,19	8,3
	3	771,67	9,1
	9	770,68	6,8
25	9	768,81	6,6
	midi	768,88	9,2
	3	768,23	10,6
	9	769,80	5,3

JOURS	HEURES. Temps vrai.	BAROMÈT. à zéro.	THERMOM. extérieur.
	h m		
26	9 10	770,71	4,7
	midi	771,04	8,8
	3	770,32	9,3
	10	771,69	2,8
27	9	771,25	2,8
	midi	770,78	8,0
	3	769,44	9,0
	9	768,99	2,9
28	11	769,86	8,1
	midi	769,82	9,3
	3	768,94	11,4
	9	772,21	8,7

Températures extrêmes.

JOURS	MAXIMA.	MINIMA.
1	8,5	6,7
2	8,4	5,8
3	6,7	2,0
4	6,1	— 0,6
5	11,0	3,9
6	11,7	9,9
7	13,0	9,7
8	8,4	4,2
9	8,2	4,2
10	6,2	2,9
11	4,4	0,7
12	5,8	0,2
13	— 1,0	— 3,4
14	0,0	— 5,3
15	4,2	— 5,5
16	3,3	0,0
17	7,5	— 1,0
18	5,2	0,6
19	3,9	0,1
20	3,3	— 0,2
21	4,0	0,3
22	3,6	0,9
23	8,3	2,5
24	9,3	1,6
25	11,1	5,8
26	9,5	1,9
27	8,9	— 1,1
28	11,0	— 1,0

PLUIE RECUEILLIE EN FÉVRIER :

Cour .... 23[illegible]

Terrasse...... 2[illegible]

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MATIN. Temps vrai.			MIDI. Temps vrai.			3 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			9 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom à 0°.	Therm extér. fixe et corrigé	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Thermom. tournant.	Maxima.	Minima.		
1	775,99	2,8		775,75	6,7		774 99	9,1		775,04	5,5		9,3	2,5	Beau ; vapeurs	E.
2	774,47	3,3		773,61	8,9		772,11	9,9		772,11	5,7		10,9	0,2	Beau ; vapeurs...........	E. N. E.
3	772,35	2,7		772,05	7,3	7,1	771,01	9,1	9,1	771,19	4,4	3,6	9.1	— 0,5	Beau......................	E.
4	773,32	5,2	5,1	772,97	9,7	9,2	772,39	11,8	11,6	773,88	7,0	7,0	11,8	1,2	Beau ; quelq. cirrus.......	N. E.
5	774,56	4.8	4,5	773,11	9,4	10,1	772,21	12,3	11,9	772,10	5.1	5,4	12,2	2.2	Beau......................	N. E.
6	771,59	3,4	3,5	770,82	10,4	11,1	768,97	13,8	13,5	769,04	6,4	6,6	13 8	— 0.5	Beau......................	E.
7	769,21	4.6	4,1	768,93	8,8	8,5	768,74	10,4	10,4	770.20	2,9	3.0	10,5	1,5	Beau......................	O. N. O.
8	771,23	3,8	4,1	770 86	12,9	13,0	769,54	14,8	14,3	770,09	11,0	10,9	14,9	0.7	Couvert...................	S.
9	769,32	10,2	10,1	768,91	14,1	14,2	767,73	15,2	14,8	767,14	11,6	11,5	15.5	8,9	Couvert...................	S. O
10	764,55	12,8	12,3	763,17	15,6	15,4	761,65	16,8	16,5	764,73	9.5	9,7	17,2	8,1	Beau ; qq. pet. nuages....	S.
11	766,28	7,2	7,4	765,25	13,0	12,9	763,42	15,4	14,7	762,95	8,0	8,5	15,6	3,9	Beau ; quelq. cirrus......	O. N. O.
12	760,51	10,2	9,1	758,79	15,5	15,4	757,17	16,7	16,5	757,19	8,8	8,8	16,9	2,5	Beau......................	S. E.
13	759,34	9,3	9,1	758,73	16,8	17,3	757,66	17,7	17,5	757,70	10,8	11,0	18,1	2,7	Beau......................	S. S. E.
14	757,27	11,2	10,8	757,41	16,5	16,5	756,88	18,1	17,0	(*)[1]			18,7	4,5	Très-vaporeux.............	S. S. E.
15	764,51	9.9	9,8	764,66	13,5	14,0	(*)[2]			764.97	9,4	9,4	15,0	8.0	Beau ; nuages.............	O.
16	764,04	11,2	11,0	763,34	13,1	13,0	762,65	14,1	13,4	763,55	10,5	10,5	14,8	9,0	Couvert...................	O. N. O.
17	765,51	6,8	6 8	765,28	10,6	10,4	764,17	11,1	10,9	764,80	5,9	5,6	11,5	5,1	Nuageux...................	N. N. O.
18	763,44	3,8	3,9	762,07	7,4	7,7	760,39	8,8	8,5	758 03	7,0	6,8	9.1	3,6	Couv. ; quelq. eclaircies .	O. N. O.
19	756,01	6,5	6,2	756,20	6,8	6,7	756,45	6.8	6,9	758,07	6,4	6,4	7,2	4.5	Couvert...................	S. S. E.
20	761,09	4,8	4,6	760,86	7,5	7,6	760,43	8,8	8,7	762,34	3,2	3,1	8,8	2.2	Beau	E.
21	763,86	1,6	1,6	763,69	3,0	3,4	762,47	6,5	6,6	763.18	5.0	4,8	7,0	— 0,8	Très-nuageux	N.
22	767,58	2,9	2,5	767,26	5,7	5,6	766,20	7.8	7,6	766.72	4,6	4,6	7.9	— 0,2	Beau......................	N. N. E.
23	765,44	5,0	4,8	765,33	5,9	5,9	764,69	6.5	6,3	765,16	5,4	5,5	7.0	1,2	Couvert...................	N. N. O.
24	763,46	5,0	4,9	762,72	8,6	9.0	762,43	8,9	8,8	763.15	5,8	5,9	10,1	2,2	Couvert...................	N. O.
25	762,63	4,4	4,5	760,62	7,6	7,3	758,54	10,8	10.5	758.24	7,2	7,2	10,9	3.9	Beau ; quelq. vapeurs.....	N. N. O.
26	757,68	6,6	6 6	757,49	8,5	8,0	756.10	10,8	10,7	758,39	3.8	3,7	11,0	5,4	Couvert...................	O. S. O.
27	761,41	6,7	6,5	762,03	7,9	8,0	(*)[3]			764.00	6,0	5,1	10.6	5,5	Couvert ; bruine..........	N. O.
28	766,72	7,2	7,5	766,43	12,0	12,5	765,93	13,1	13,0	767.78	10,0	10,1	13.6	1,6	Nuageux...................	N.
29	768,48	9,9	9,8	767,60	14,3	14,4	766,71	15,5	15,0	767,07	10,0	10,0	15.8	6,9	Beau ; quelq. cirrus......	O.
30	767,30	8.9	8,8	766,20	12,6	12,0	765,05	14,3	14,3	765.07	9,1	9,1	15.7	5,3	Beau ; quelq. cirrus......	O.
31	768,64	8,9	9,0	768,25	12,0	12,1	767,49	13,9	13,7	768,40	9.6	9,7	14.1	5,6	Beau......................	O. S.

(*)[1] 14 mars. 8 h. 45 m. du soir. Baromètre = 758^{mm},47. Thermomètre fixe = 12°,7. Thermomètre tournant = 12°,9.

(*)[2] 15 mars. L'observation de 3 heures manque.

(*)[3] 27 mars. 4 h. 25 m. du soir. Baromètre = 762^{mm},14. Thermomètre fixe = 10°,2. Thermomètre tournant = 10°,0.

Il a été recueilli pendant le mois de mars 2^{mm},12 de pluie dans la cour et 1^{mm},14 sur la terrasse.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MATIN. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Therm. tour-nant.	MIDI. Temps vrai. Barom à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Therm. tour-nant.	3 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Therm. tour-nant.	9 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Therm. tour-nant.	THERMOMÈTRE. Maxima.	Minima.	ÉTAT DU CIEL À MIDI.	VENTS À MIDI.
1	766,74	11,7	10,9	765,81	15,5	15,3	764,48	17,7	17,5	764,63	11,9	12,1	17,9	1,5	Beau ; quelq. nuages.	E. N. E.
2	766,24	11,6	11,3	766,26	16,1	16,4	766,07	17,0	17,0	767,22	10,6	11,6	17,2	7,4	Beau..................	E.
3	768,21	11,6	11,6	767,93	16,5	16,5	767,82	16,9	16,9	770,12	8,8	9,6	17,6	5,4	Beau ; légers nuages..	O.
4	771,41	7,8	7,2	770,08	11,2	11,1	768,50	12,8	12,6	768,42	9,9	10,8	12,9	3,9	Beau ; quelques cirrus.	E.
5	768,12	12,0	11,6	767,64	14,3	14,5	766,70	16,9	16,7	767,39	12,7	13,0	17.4	1,8	Beau ; vapeurs.........	N.
6	768,36	12,5	12,8	767,40	17,9	18,5	765,99	19,9	19,5	766,14	14,3	14,5	20.3	6.0	Beau..................	N.
7	766,67	10,8	10,7	766,16	16,4	16,3	764,75	19,1	19,5	764,82	14,0	14,2	19,3	6,7	Beau..................	N N. O.
8	762,70	13,4	12,3	761,23	18,3	18,3	759,57	20,3	19,8	759,07	15,7	16,4	20,7	6,2	Beau ; quelques cirrus.	E. N E.
9	760,11	14,7	14,9	759,56	19,1	19,0	758,97	21,0	20,4	759,68	16,3	16,6	21,4	8,5	Beau ; quelques cirrus.	N. O.
10	759,74	13,2	12,9	758,77	18,1	18,0	757,58	20,1	20,0	757,99	13,7	13,9	20.4	7,3	Beau ; quelques cirrus.	N. N. E.
11	757,75	13,7	14,2	757,62	19,8	19,5	757,27	22,1	21,9	759,22	16,6	16,8	22,6	8,5	Beau ; qq. lég. nuages.	N.
12	762,27	13,1	12,8	762,41	13,7	13,8	762,05	17,2	16,5	761,89	16,2	16,0	21,5	11,2	Couv. ; il vient de pleuv.	N.
13	763,97	14,3	14,1	763,16	18,7	18,7	761,94	20,9	21,0	761,59	14,5	14,5	21,1	9,6	Beau ; quelques cirrus.	N. E.
14	760,26	13,3	13,1	759,17	19,9	19,8	758,34	23,1	23,6	756,99	17,3	17,5	23,5	7.5	Beau ; quelq. vapeurs.	E S. E.
15	757,83	17,0	14,9	757,32	20,2	20,5	756,37	20,6	19,8	755,81	13,7	13,4	23,2	9,2	Beau	S. S. O.
16	(*)[1]			757,91	12,5	12,5	757,73	14,4	14,6	(*)[2]			14,5	8,8	Couvert................	N. E.
17	760,79	9,6	9,7	760,68	15,3	13,8	759,85	17,5	16,9	760,30	13,2	13,4	17,9	8,2	Couvert................	N. O.
18	760,00	16,7	16,8	759,21	20,0	20,1	757,89	21,6	20,8	757,57	17,0	17,2	22,0	9,2	Beau ; qq. pet. cumulus	E. N. E.
19	757,08	17,7	17,5	755,49	21,4	21,9	754,06	21,9	21,9	753,54	15,9	16,1	22,6	12,2	Beau..................	E. S. E.
20	750,72	16,2	16,4	749,39	18,4	18,1	748,97	15,0	13,5	746,84	13,8	14,1	18,8	11,0	Couvert................	S. E.
21	744,36	14,6	14,9	743,14	14,3	14,8	741,28	14,8	14,4	741,21	11,4	11,4	16,6	9,9	Couvert................	E.
22	740,50	14,6	14,4	740,40	17,9	16,9	739,95	17,6	16,9	741,83	12,1	12,5	19,3	9,7	Couvert ; éclaircies....	E.
23	748,04	7,8	8,0	749,52	10,1	9,6	750,32	10,5	10,5	755,12	5,2	5,3	10,7	6,6	Très-nuageux..........	N. q. N. E.
24	760,28	8,0	7,4	761,05	8,1	7,9	761,10	8,4	8,4	763,73	3,5	4,4	8,9	3,9	Nuageux	N.
25	764,59	6,2	6,4	764,42	7,3	7,1	762,94	8,6	8,4	764,48	5,9	5,9	8.7	1,5	Couvert ; éclaircies....	N.
26	764,27	7,9	8,0	764,14	9,4	9,5	764,28	10,7	10,5	765,48	7,2	7,5	11,0	7,3	Couvert ; éclaircies....	N. N. O.
27	760,92	10,8	10,7	757,55	11,7	11,5	753,97	11,1	10,9	751,38	7,0	7,1	12,8	1,9	Couvert................	O. S. O.
28	752,78	7,5	8,5	753,35	8,2	7,5	753,49	10,2	9,9	755,68	6,9	6,9	10.8	3,9	Couvert ; pluie.........	O. N. O.
29	750,85	7,6	7,4	749,30	8,9	9,0	747,76	9,2	9,2	749 26	7,6	7,6	12,0	6,4	Couvert ; pluie.........	O.
30	750,46	9,4	9,7	748,91	13,3	13,3	747,47	15,0	14,3	746 16	11,6	11,9	15,2	4,3	Couvert ; éclaircies. .	S. S. O.

(*)[1] Observation faite à 10 heures. Le baromètre marquait alors 757^{mm},44 et 757^{mm},61 à 10 h. 30 m. Le thermomètre fixe marquait 10,6 à 10 heures et 11,6 à 10 h. 30 m. Le thermomètre tournant marquait 10,6 à 10 heures et 11,5 à 10 h. 30 m.

(*)[2] Observation faite à 10 heures. Le baromètre marquait alors 759^{mm},39. Le thermomètre fixe marquait 9°,1 et le thermomètre tournant 9°,5.

Quantité de pluie recueillie pendant le mois dans la cour, 28^{mm},04. Quantité de pluie recueillie pendant le mois sur la terrasse, 23^{mm},58.

MÉMOIRE

Sur les combinaisons de la glycérine avec les acides et sur la synthèse des principes immédiats des graisses des animaux;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT,
Préparateur de Chimie au Collége de France.

Mémoires présentés à l'Académie des Sciences le 5 septembre 1853 et le 3 avril 1854.

Les graisses des animaux, les huiles fixes des végétaux sont formées par le mélange d'un certain nombre de principes neutres et définis, parmi lesquels la stéarine, la margarine et l'oléine occupent le premier rang. Associés en proportions variables, ces principes constituent, d'une part, l'huile d'olives, l'huile d'amandes douces, etc.; de l'autre, ils forment la graisse d'homme, le suif de bœuf et de mouton, l'axonge, la graisse d'oie, etc., c'est-à-dire la plupart des huiles et des graisses. Unis à certains composés odorants de nature analogue, la butyrine, la phocénine, etc., ils forment la partie grasse du lait, c'est-à-dire le beurre, et diverses huiles de poissons.

Les principes définis que je viens d'indiquer jouissent d'une propriété commune et caractéristique : sous des influences très-diverses, ils se résolvent en deux composés distincts : un acide gras, d'une part, la glycérine, de l'autre. A chaque principe neutre correspond un acide gras particulier.

Certains des acides gras, mis en liberté, constituent la bougie. Unis aux alcalis, ils forment le savon. Quant à la glycérine, c'est une matière liquide, sucrée, semblable à un sirop.

Le présent travail a pour objet de recombiner la glycérine et l'acide gras ainsi produits par des agents chimiques;

il est relatif à la préparation artificielle des principes neutres des corps gras naturels, c'est-à-dire à la synthèse de ces corps eux-mêmes.

L'étude de ces diverses substances, corps gras neutres naturels, acides gras, glycérine, la connaissance de leur rôle et de leurs rapports a présenté diverses phases qu'il importe de rappeler ici.

HISTORIQUE.

1. La glycérine, découverte en 1779 par Scheele (1), fut regardée d'abord comme une matière gommeuse particulière à certaines huiles et pour ainsi dire accidentelle :

« La portion grossière du parenchyme qui a été entraînée avec les premières portions d'huile exprimée, se » sépare et se précipite la première, ensuite la fécule verte » et colorée, puis la fécule amilacée; enfin le mucilage » gommeux se dépose le dernier, et souvent même il en » reste une portion en véritable dissolution ou combi- » naison avec le suc huileux : c'est cette portion qui forme » ce que Scheele a nommé le principe doux des huiles... » C'est elle qui donne à l'huile, quand on la brûle, les » flocons épais qui la troublent et qui diminuent plus ou » moins sa combustibilité (2). »

2. La nature et le rôle des acides gras n'étaient pas moins méconnus. A la vérité, Berthollet avait attribué la formation des savons à l'affinité de l'huile pour l'alcali ; il avait regardé « les savons comme des composés dans les- » quels des bases salifiables étaient neutralisées par des » matières grasses dont l'action était analogue à celle des

(1) Dans la préparation de l'emplâtre simple. Cf. SCHEELE, *Opuscula*, tome II, pages 175, 178; il a constaté la formation de la glycérine avec les huiles d'olives, d'amandes, de lin, de navette, ainsi qu'avec le beurre et l'axonge.

(2) Cf. FOURCROY, *Système des Connaissances chimiques*, tome VII, pages 142, 323, 329, 334 (an IX).

» acides (1). » Mais Fourcroy, à la suite de ses recherches sur le gras du cadavre (2), avait substitué à ces idées rationnelles une théorie nouvelle. Il attribue la formation des savons et des emplâtres à l'oxydation de l'huile sous l'influence de l'air et des alcalis ou des oxydes métalliques. Les beurres végétaux, les cires, la matière concrète du gras de cadavre, celle que produit le savon décomposé par un acide, le blanc de baleine, la cholestérine, sont confondus par lui sous le nom générique d'adipocire et regardés comme des espèces « d'oxydes d'huiles fixes ; » ils doivent leur naissance à une fixation d'oxygène dans ces huiles.

En 1815, au moment même des découvertes de M. Chevreul, M. Braconnot rejette les idées de Fourcroy (3) ; mais il ignore le rôle de la glycérine et se borne à dire vaguement : « Lorsqu'on fait agir un acide ou un alcali sur » le suif, les trois principes qui le constituent, savoir » l'hydrogène, l'oxygène et le carbone, qui étaient dans » un état d'équilibre, se séparent et se combinent dans un » autre ordre pour donner naissance à de l'adipocire et à » une huile très-fusible soluble dans l'alcool. »

3. Les notions actuelles sur la constitution des graisses, sur la nature et le rôle respectif de la glycérine et des acides gras, sont dues entièrement à M. Chevreul. Dans ses *Recherches sur les corps gras d'origine animale*, il montre que toute une classe de ces corps est susceptible de se réduire par l'action des alcalis en deux parties distinctes, avec fixation d'eau : *un corps gras acide*, d'une part, lequel

---

(1) Chevreul, *Annales de Chimie*, tome LXXXVIII, page 226. Rappelons pour mémoire l'opinion des chimistes qui ont précédé l'école pneumatique. Ces chimistes étudiaient les matières organiques par distillation et croyaient à la préexistence des produits ainsi obtenus. Ils appliquaient ce principe à l'acide obtenu par la distillation des graisses, acide formé par un mélange d'acides gras proprement dits et d'acides pyrogénés.

(2) *Annales de Chimie*, tome III, page 129 ; tome V, page 154 ; tome VIII, pages 17, 23, 31, 67.

(3) *Annales de Chimie*, tome XCIII, page 271.

demeure uni à l'alcali (savon), la glycérine de l'autre. Il établit la relation précise qui existe entre les acides gras souvent multiples produits par la saponification, et les principes immédiats neutres et définis dont le mélange en proportions indéfinies forme les corps gras neutres.

4. De là deux hypothèses : ou bien la stéarine, l'oléine, la butyrine, etc., « sont formées d'oxygène, de carbone et » d'hydrogène dans des proportions telles, qu'une portion » de leurs éléments représente un acide gras fixe ou vola- » til, tandis que l'autre portion, plus de l'eau, représente » la glycérine ; » ou bien la stéarine, l'oléine, etc., « sont » des espèces de sels formés d'un acide gras anhydre, fixe » ou volatil, et de glycérine anhydre, » constitution analogue à celle des éthers.

5. Un autre groupe « renferme la cétine, qui est ca- » ractérisée par la propriété de se transformer en acides » margarique et oléique et en éthal. » La constitution de la cétine donne lieu aux mêmes hypothèses (1).

6. Le dernier point de vue a été depuis développé et vérifié de plus en plus. D'une part, MM. Dumas et Peligot ont confirmé les analogies de l'éthal et de l'alcool, analogies signalées par M. Chevreul. Ils ont formé avec ce corps des combinaisons entièrement semblables soit aux éthers, soit à la cétine (2). De l'autre, M. Pelouze a produit avec la glycérine les acides sulfoglycérique et phosphoglycérique, sem-

---

(1) Chevreul, *Recherches sur les corps gras :* sur la saponification, page 320 ; sur la composition des graisses, pages 399 et 286 ; sur l'analogie des corps gras neutres et des éthers, page 445 ; sur la constitution des principes immédiats des graisses, pages 392 et 442 ; sur la cétine, pages 161 et 170.

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* tome LXII, page 5. D'après les recherches de M. Brodie (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXVII, page 180, et tome LXXI, page 144), plusieurs cires ont une constitution semblable à celle de la cétine. La saponification complète de la cire, exécutée par M. Chevreul, saponification qui présente les mêmes caractères que celle de la cétine (Liebig, *Traité de Chimie organique,* traduction française, tome II, page 301), permettait d'entrevoir ce résultat.

blables aux acides viniques (1). Il a obtenu, avec M. Gélis, la butyrine, « la première matière grasse neutre artificielle. » Depuis, Berzelius a préparé les tartroglycérates (2).

7. J'ai réussi à généraliser ces derniers résultats et à combiner la glycérine, tant avec les acides gras proprement dits qu'avec d'autres acides, soit organiques, soit minéraux.

Les corps ainsi produits sont neutres et incapables de s'unir immédiatement aux alcalis. Certains reproduisent les corps gras naturels. Ils appartiennent à plusieurs séries de combinaisons différentes dont tous les termes peuvent se représenter par l'acide, plus la glycérine, moins de l'eau. Produits par synthèse directe, ils se résolvent en acide et glycérine sous les influences les plus variées.

8. Je partagerai les corps que j'ai obtenus en trois groupes : combinaisons de la glycérine avec les acides gras proprement dits, combinaisons avec divers acides organiques, combinaisons avec les acides minéraux. J'exposerai ensuite les propriétés d'une combinaison que j'ai produite entre la glycérine et l'alcool.

I. — Combinaisons de la glycérine avec les acides gras proprement dits.

A. *Acides gras fixes.*

§ 1. Stéarines.

L'acide stéarique [fusible à 70 degrés, préparé par la méthode de M. Chevreul (3)] forme avec la glycé-

(1) Sur l'acide sulfoglycérique, *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXIII, page 19; sur l'acide phosphoglycérique; *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXI, page 718; sur la butyrine, *Nouvelles Annales de Chimie et de Physique*, tome X, page 455.

(2) Rapport annuel présenté le ..... 1847, trad. française, page 260.

(3) *Recherches sur les corps gras*, page 206. J'ai préféré cette méthode, bien que plus longue, à celle récemment proposée par M. Heintz. Dans le procédé de M. Heintz (précipitation fractionnée par l'acétate de plomb des acides gras, privés d'acide oléique et dissous dans l'alcool bouillant, Cf. *Jahresb. von J. Liebig, für* 1851, page 447), la séparation des acides gras

rine (1) trois combinaisons neutres : la monostéarine, la distéarine et la tristéarine ; cette dernière, identique avec la stéarine naturelle.

I. *Monostéarine.*

$$C^{42}H^{42}O^{8} = C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$$
$$C^{82}H^{163}O^{15} = C^{70}H^{139}O^{7} + 2C^{6}H^{16}O^{6} - 4H^{2}O.$$

1. La monostéarine s'obtient en chauffant à 200 degrés pendant trente-six heures dans un tube fermé à la lampe, parties égales de glycérine et d'acide stéarique. La glycérine et l'acide demeurent superposés, sans qu'il paraisse y avoir à aucun moment dissolution réciproque. La matière neutre produite est également insoluble dans la glycérine. Après refroidissement, on ouvre le tube, dans lequel aucun gaz ne s'est développé, et l'on sépare la couche solide qui surnage l'excès de glycérine.

On l'introduit dans un ballon ; on la fond, on y ajoute un peu d'éther, puis de la chaux éteinte pour séparer l'acide stéarique non combiné qui s'y trouve en proportion notable, et on maintient le tout à 100 degrés pendant un quart d'heure ; cela fait, on épuise par l'éther bouillant (2).

---

commence avec une grande rapidité. Du premier coup on obtient un acide fusible à 67 degrés, comme je l'ai vérifié ; mais dans ce mélange bouillant d'acides gras, d'alcool et d'acide acétique, se forment aisément des éthers de ces acides gras, et ces éthers sont ensuite fort difficiles à séparer complétement. Or, dans la présente recherche, j'avais surtout à éviter la présence d'une matière neutre dans mes acides gras.

(1) La glycérine que j'ai employée dans toutes ces recherches m'a été donnée obligeamment par M. Boudault. Elle provenait d'une préparation d'emplâtre ; après un traitement par l'hydrogène sulfuré, elle présentait les caractères d'une grande pureté.

(2) Ce procédé pour séparer une matière grasse neutre mélangée avec un acide gras n'est autre que celui appliqué par M. Chevreul à l'extraction de l'éthal, procédé peu ou point modifié ici (*Recherches sur les corps gras*, page 240). Dans l'extraction des matières que j'ai produites, l'éther bouillant dissout souvent quelques traces de glycérine qui se retrouvent plus tard mélangées avec la matière neutre. Il suffit de faire bouillir cette dernière avec un peu d'eau pour l'en débarrasser. On peut encore, et cette pré-

(J'ai vérifié que l'acide stéarique est entièrement retenu par la chaux dans ces conditions. L'oxyde de plomb n'a pas la même efficacité.)

On obtient ainsi une matière neutre (vis-à-vis du tournesol dissous dans l'alcool bouillant), blanche, très-peu soluble dans l'éther froid, cristallisant en très-petites aiguilles biréfringentes. Ces aiguilles microscopiques se groupent d'ordinaire en grains arrondis.

2. L'analyse de ce corps a fourni :

I.	M. 0,221	CO^2. 0,573	HO. 0,249	C. 70,7	H. 12,5
II.	M. 0,242	CO^2. 0,623	HO. 0,2635	C. 70,2	H. 12,1
			D'où..........	C. 70,4	H. 12,3

La formule

$$C^{42}H^{42}O^{8}$$

exige :

C...... 70,4 H.... 11,7 (1)

Les analyses ont été terminées dans un courant d'oxygène, comme toutes celles qui vont suivre.

3. La monostéarine fond à 61 degrés et se solidifie à 60 en

caution est indispensable quand il s'agit des combinaisons liquides, on peut encore ajouter une certaine quantité d'eau dans le tube où se trouvent mélangés l'acide gras neutralisé et le corps neutre produit. On agite alors avec l'éther froid que l'on décante et que l'on filtre. En présence de l'eau en excès, l'éther froid ne dissout pas la glycérine.

(1) Pour la formule de l'acide stéarique $C^{36}H^{36}O^4$, Cf. Heintz dans *Annalen der Chemie und Pharmacie* (décembre 1852), tome LXXXIV, page 299. La composition trouvée par M. Chevreul (*Recherches sur les corps gras*, page 21) s'accorde parfaitement avec cette formule, pourvu qu'on la rapporte au poids atomique actuellement adopté pour le carbone. En effet, les nombres de M. Chevreul se ramènent à $C = 76,3$; $H = 12,4$. Or, la formule $C^{36}H^{36}O^4$ exige $C = 76,1$, $H = 12,7$.

Cette réduction se fait en partant des données suivantes admises par M. Chevreul : 1 litre CO^2 pèse 1gr,98033; 1 litre O pèse 1,43288. Donc, l'atome du carbone $= \frac{54,805}{143,228} \times 100 = 38,265 = \frac{1}{2}\ 76,53$.

Il est aisé de voir que si une analyse a été calculée avec ces nombres, il suffit de retrancher $\frac{1}{76}$ du poids de carbone pour ramener les résultats au

formant une masse dure et cassante semblable à de la cire. Ces points de fusion et de solidification sont les mêmes pour le premier dépôt formé dans la solution éthérée, pour le deuxième et pour la substance contenue dans les eaux mères de ce second dépôt. Cette identité atteste l'homogénéité de la substance.

4. La monostéarine distille sans s'altérer dans le vide barométrique; cette expérience exige de grandes précautions. Chauffée à l'air libre dans un tube fermé par un bout, elle se décompose avec production d'acroléine. Sur une lame de platine, elle commence à se volatiliser, puis elle jaunit peu à peu, prend feu et brûle avec une flamme blanche très-éclairante. Elle laisse ainsi un charbon qui brûle aisément et sans résidu.

5. Traitée par l'oxyde de plomb à 100 degrés, elle se saponifie en quelques heures, et reforme de la glycérine et de l'acide stéarique, fusible à 70 degrés. Le poids de la glycérine ainsi reproduite monte presque au quart du poids de la monostéarine; la formule indique 26 pour 100.

Cette détermination présentant quelques difficultés en raison de la volatilité de la glycérine, je crois devoir indiquer par quelle voie j'y suis arrivé. La monostéarine a été introduite dans un tube avec de l'oxyde de plomb et de l'eau mêlée d'alcool; ce tube fermé à la lampe et maintenu à 100 degrés jusqu'à ce que la stéarine cessât de cristalliser dans l'alcool du tube, par refroidissement. Puis j'ai ou-

---

poids atomique 75. Ainsi 275 parties de CO^2 répondent avec l'ancien poids atomique........................ 76,5 à 76,09 de carbone;
avec le poids atomique actuel....... 75,0 à 75,00 de carbone;

Différence...... $1,09 = \frac{1}{70}$ (76,09).

J'ai fait la même réduction pour toutes les analyses de M. Chevreul citées dans ce Mémoire.

L'introduction du nouveau coefficient dans les calculs relatifs à la dilatation des gaz par la chaleur n'exerce pas d'influence appréciable sur ces résultats.

vert la pointe du tube, j'ai décanté la couche aqueuse, divisé et lavé l'oxyde de plomb et réuni les eaux de lavage à la couche aqueuse. Le tout a été évaporé dans le vide à la température ordinaire, et la glycérine pesée. Elle retenait ainsi un peu d'oxyde de plomb qui a été précipité par l'hydrogène sulfuré, pesé et déduit.

Ces précautions minutieuses, saponification en vase clos et évaporation dans le vide, sont nécessaires et peut-être même encore insuffisantes en raison de la volatilité de la glycérine. Pour donner une idée de cette volatilité, il suffira de dire que 0,106 de glycérine provenant de la saponification précédente (oxyde de plomb déduit) ayant été étendus d'eau, traités par l'hydrogène sulfuré, filtrés et évaporés au bain-marie, se sont réduits à 0,090 par cette évaporation; ce qui fait une perte d'un sixième sur le poids primitif. Cette perte n'a rien qui doive surprendre, si l'on considère que la glycérine commence à distiller à 270 degrés sans altération, d'après mes observations (1).

6. Maintenue pendant cent six heures dans un tube fermé (2) en contact à 100 degrés avec l'acide chlorhydrique en solution aqueuse concentrée, la monostéarine se dédouble presque entièrement en glycérine qui se retrouve dans les eaux mères, et en acide stéarique. Cet acide fond, sans autre purification, à 69 degrés; traité par la chaux et l'éther, il fournit une trace presque insensible de matière neutre liquide formée surtout par la chlorhydrine : ce corps résulte d'une double décomposition, d'ailleurs très-accessoire, entre l'acide chlorhydrique et la monostéarine. Le phénomène dominant, c'est l'action catalytique exercée par l'acide chlorhydrique agissant par sa seule présence sur le corps gras. L'acide acétique mêlé d'alcool ne décom-

---

(1) Cf. CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, pages 336 et 335, 338, 209.

(2) Je ferai observer ici, pour n'y plus revenir, que *toutes les réactions de longue durée* indiquées dans ce Mémoire ont été exécutées dans des tubes fermés à la lampe.

pose pas la monostéarine après cent six heures de contact à 100 degrés.

La glycérine, ainsi formée par dédoublement sous l'influence de l'acide chlorhydrique, retient assez opiniâtrément les dernières traces de cet acide. Pour l'isoler avec ses caractères, il faut évaporer les eaux mères au bain-marie, jusqu'à consistance de sirop; puis on y ajoute un peu d'oxyde d'argent, on chauffe pendant quelques minutes, on ajoute un peu d'eau, on filtre. Le liquide obtenu, évaporé au bain-marie, fournit la glycérine avec tous ses caractères : matière sucrée, sirupeuse, déliquescente, presque fixe, se volatilisant toutefois par l'application d'une forte chaleur, et cela en développant une odeur propre, tout à fait insoluble dans l'éther froid en présence de l'eau, se mêlant avec l'alcool absolu et l'eau. Si l'on a saponifié par l'oxyde de plomb, on constate de plus la dissolution d'une partie de cet oxyde dans la glycérine. On le précipite par l'hydrogène sulfuré. Ces signes, joints à l'origine de la glycérine, ne donnent lieu à aucune équivoque.

7. La monostéarine ou une matière analogue se forme en abandonnant à la température ordinaire pendant trois mois un mélange de glycérine et d'acide stéarique, contenu dans un tube fermé à la lampe. On obtient dans ces conditions et par les traitements indiqués des traces de matière grasse neutre cristallisée.

8. On obtient un composé analogue en saturant à 100 degrés d'acide chlorhydrique gazeux le mélange de glycérine sirupeuse et d'acide stéarique, et le maintenant quelques heures à 100 degrés; mais le composé neutre ainsi produit, purifié par la chaux et l'éther, fond à 28 degrés, après quelques cristallisations; il est allié avec de la chlorhydrine qu'on ne saurait en séparer.

9. Ainsi, en résumé, la monostéarine se produit par union directe de la glycérine et de l'acide stéarique; elle est décomposée lentement à 100 degrés par l'oxyde de

plomb en acide stéarique et glycérine, mais elle résiste à 100 degrés à une action de courte durée de la part de la chaux éteinte; l'acide chlorhydrique aqueux la dédouble lentement; mais l'acide acétique mêlé d'alcool est sans action sensible à 100 degrés. Je montrerai bientôt que ces diverses réactions lui sont communes avec la stéarine naturelle et indiquent que la glycérine est unie à l'acide dans ces deux corps par une affinité tout à fait de même ordre.

II. *Distéarine*,

$$C^{78} H^{78} O^{12} = 2 C^{36} H^{36} O^4 + C^6 H^8 O^6 - 2 HO.$$
$$C^{76} H^{151} O^{11} = C^{70} H^{139} O^7 + C^6 H^{16} O^6 - 2 H^2 O.$$

1. La distéarine s'obtient: 1° en maintenant à 100 degrés, pendant cent quatorze heures, un mélange de parties égales de glycérine et d'acide stéarique;

2°. En chauffant ce mélange à 275 degrés pendant sept heures;

3°. En chauffant à 260 degrés, pendant trois heures, 1 partie de monostéarine et 3 parties d'acide stéarique;

4°. En chauffant à 200 degrés, pendant vingt-deux heures, la stéarine naturelle avec un excès de glycérine.

Dans tous les cas, on purifie par la chaux et l'éther, comme il a été dit plus haut. J'ai surtout étudié la distéarine préparée par le premier procédé: c'est une matière neutre, blanche, cristallisant sous le microscope en lamelles obliques, aplaties, biréfringentes.

2. Deux analyses de distéarine préparée à 100 degrés ont fourni:

I.	M. 0,226	CO^2. 0,597	HO. 0,251	C. 72,0	H. 12,3
II.	M. 0,2255	CO^2. 0,595	HO. 0,258	C. 72,0	H. 12,7
			D'où.........	C. 72,0	H. 12,5

Une analyse de distéarine, préparée à 275 degrés, a donné:

M. 0,207	CO^2. 0,547	HO. 0,232	C. 72,1	H. 12,5

Deux analyses de distéarine préparée en chauffant la monostéarine avec l'acide stéarique à 260 degrés ont donné :

I.	M. 0,230	CO^2. 0,6185	HO. 0,2615	C. 73,35	H. 12,6
II.	M. 0,233	CO^2. 0,617	HO. 0,262	C. 72,2	H. 12,5
			D'où..........	C. 72,8	H. 12,5

Enfin trois analyses de la stéarine naturelle chauffée avec la glycérine à 200 degrés, ont donné :

I.	M. 0,2605	CO^2. 0,705	HO. 0,287	C. 73,8	H. 12,2
II.	M. 0,2555	CO^2. 0,691	HO. 0,287	C. 73,8	H. 12,5
III.	M. 0,220	CO^2. 0,595	HO. 0.246	C. 73,8	H. 12,4
			D'où..........	C. 73,8	H. 12,4

Il est probable que cette dernière substance renfermait un peu de stéarine naturelle inaltérée. Si j'en donne ici l'analyse, c'est qu'il n'est pas sans importance de voir la stéarine naturelle fixer de la glycérine.

La formule

$$C^{78} H^{78} O^{12}$$

exige :

C..... 72,9 H..... 12,1

3. La distéarine préparée par le premier procédé fond à 58 degrés et se solidifie à 55 degrés. Le premier et le deuxième dépôt formés dans sa solution éthérée ont les mêmes points de fusion, ce qui atteste l'homogénéité de la substance. Ces points sont sensiblement les mêmes pour la distéarine préparée par le deuxième et par le quatrième procédé. Je n'ai pas déterminé le point de fusion de celle que fournit la troisième méthode. La distéarine fondue se solidifie en une masse dure et cassante semblable à de la cire.

4. Chauffée dans un tube, elle donne de l'acroléine. A l'air libre, elle brûle sans résidu avec une flamme blanche très-éclairante.

5. Traitée par l'oxyde de plomb à 100 degrés, elle re-

forme de la glycérine et de l'acide stéarique fusible à 70 degrés; je n'ai fait cette vérification qu'avec la distéarine obtenue à 100 degrés.

III. *Tristéarine*,

$$C^{114} H^{110} O^{12} = 3C^{36} H^{36} O^{4} + C^{6} H^{8} O^{6} - 6HO.$$

$$C^{222} H^{425} O^{21} = 3 C^{70} H^{139} O^{7} + 2 C^{6} H^{16} O^{6} - 12 H^{2}O.$$

1. La tristéarine s'obtient en chauffant la monostéarine à 270 degrés pendant trois heures, avec quinze ou vingt fois son poids d'acide stéarique. Il y a élimination d'eau qui se condense à la partie supérieure du tube. La combinaison ne se produit pas par simple fusion (1) ; elle exige le concours du temps. Ce corps, purifié par la chaux et l'éther, comme les autres stéarines, est neutre et semblable à la stéarine naturelle.

2. L'analyse de la tristéarine fournit les nombres suivants :

M. 0,218 CO^2. 0,6055 HO. 0,243 C. 75,8 H. 12,4.

La formule

$$C^{114} H^{110} O^{12}$$

exige :

C..... 76,8 H..... 12,3

IV. *Sur l'identité de la stéarine naturelle avec les stéarines artificielles.*

1. L'acide stéarique, uni à la glycérine, constitue la stéarine, l'un des principes immédiats des graisses des animaux. Jusqu'à quel point la stéarine naturelle peut-elle être assimilée aux stéarines artificielles que je viens de décrire?

Pour répondre à cette question, il est nécessaire de rappeler les propriétés physiques et chimiques de la première.

---

(1) Si l'on fond pendant quelques minutes de la monostéarine avec une trace d'acide stéarique, le mélange conserve une réaction acide.

2. Les propriétés physiques sont les mêmes, car la stéarine naturelle (1) est une matière cristalline, très-peu soluble dans l'éther froid, fusible aux environs de 60 degrés, se solidifiant en une masse dure et cassante, semblable à de la cire. Elle peut être distillée sans décomposition dans le vide barométrique, mais non à l'air libre. Ce sont là précisément les phénomènes que j'ai observés dans l'étude des stéarines artificielles.

3. Les propriétés les plus importantes, les propriétés chimiques coïncident également. En effet, la stéarine naturelle est neutre, comme les stéarines artificielles; elle est de même résoluble, par une saponification prolongée, en acide stéarique et glycérine; elle résiste de même, comme je l'ai vérifié, à une action de quelques minutes exercée à 100 degrés par la chaux éteinte; elle ne s'unit pas plus à cet alcali dans ces conditions que les stéarines artificielles; elle est de même décomposée par l'acide chlorhydrique et l'eau, au bout de cent six heures de contact à 100 degrés, en glycérine et acide gras avec production d'une trace de chlorhydrine; l'alcool et l'acide chlorhydrique la résolvent au bout de cent deux heures d'action à 100 degrés, en éther stéarique et glycérine qui se retrouvent dans les eaux mères; tandis que l'alcool mêlé d'acide acétique ne la décompose pas après cent six heures de contact à 100 degrés; ce mélange n'agit pas davantage sur les stéarines artificielles, mais il décompose les palmitines dans ces conditions, comme on le verra plus loin. J'ai reproduit avec la stéarine naturelle ces diverses réactions que j'avais étudiées sur les stéarines artificielles.

Ainsi, les actions décomposantes exercées vis-à-vis des stéarines soit artificielles, soit naturelles, donnent naissance aux mêmes produits, s'exercent de la même manière, s'arrêtent aux mêmes limites. Dans ces substances, quelle qu'en

(1) Cf. *Recherches sur les corps gras*, page 178.

soit l'origine, la glycérine est unie à l'acide stéarique par une affinité tout à fait de même ordre. Ajoutons encore que la stéarine naturelle, chauffée à 200 degrés avec la glycérine, produit de la distéarine, comme je l'ai dit plus haut.

4. Reste à comparer la composition.

La stéarine naturelle a été l'objet d'analyses et de travaux nombreux : c'est surtout par l'étude de ce corps que l'on a cherché à établir les théories relatives à la constitution des corps gras naturels. Je ne transcrirai ici que les déterminations relatives à la composition de la stéarine, à son point de fusion et au point de fusion de l'acide gras auquel elle donne naissance par saponification.

(A). La stéarine de mouton, examinée par M. Chevreul, se solidifiait à 44 degrés ; elle a fourni par saponification un acide fusible à 53 degrés.

Son analyse a donné $C = 77,7$; $H\ 11,8$; $(C = 75,0)$.

(B). La stéarine de mouton de M. Braconnot (1), fusible à 61 degrés, a fourni un acide fusible à 62°,5.

(C). La stéarine de mouton de M. Lecanu (2), fusible à 62 degrés, a fourni un acide fusible à 66 degrés.

Elle renfermait $C = 76,7$; $H = 12,3$; $(C = 75,0)$.

(D). La stéarine de mouton de MM. Pelouze et Liebig (3), fusible vers 60 ou 62 degrés, produisait un acide fusible entre 64 et 65 degrés. Elle a été l'objet d'analyses nombreuses, oscillant de 76,1 à 74,5 pour le carbone $(C = 75,0)$, et de 12,25 à 12,4 pour l'hydrogène.

La moyenne d'une première série donne $C = 75,9$; celle de la seconde, $C = 75,0$.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XCIII.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LV, pages 192, 204.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXIII, pages 19, 147, 151. — Liebig, *Traité de Chimie organique*, traduction française, t. II, p. 186 et 193.

(E). La stéarine de mouton de M. Heintz (1), fusible à 62 degrés, a fourni un acide fusible à 64 degrés. Elle a donné : C = 76,7 ; H = 12,4.

(F). J'ai préparé et analysé une stéarine de mouton fusible à 61°,5.

J'ai trouvé :

M. 0,229 CO^2. 0,6415 HO. 0,261 C. 76,4 H. 12,6

J'ai traité cette stéarine par la chaux et l'éther pour en vérifier la neutralité. Après ce traitement, son point de fusion n'avait pas varié et elle renfermait :

M. 0,250 CO^2. 0,703 HO. 0,276 C. 76,7 H. 12,3

(G). M. Duffy a fait récemment une étude toute particulière de la stéarine (2).

D'après ce chimiste, la stéarine de mouton, après quelques cristallisations dans l'éther, fond à 62°,5 et fournit un acide fusible à 64°,5. L'analyse indique de 76,8 à 77,4 de carbone, et de 12,2 à 12,4 d'hydrogène, en moyenne C = 77,1 ; H = 12,3.

La stéarine de bœuf, fusible à 63 degrés, renferme : C = 76,9 ; H = 12,2.

La stéarine de mouton, après trente-deux cristallisations dans l'éther, fond à 64 degrés et fournit un acide fusible à 66°,5.

Elle renferme alors de 76,0 à 76,6 de carbone, et de 11,95 à 12,3 d'hydrogène ; en moyenne C = 76,3 ; H = 12,1.

5. Il résulte de ces faits, que la stéarine naturelle n'a pu être isolée dans un état de pureté parfaite ; jamais on n'a obtenu une stéarine fournissant par saponification de la

---

(1) *Jahresb. von J. Liebig*, für 1851, page 447.

(2) On the constitution of stearine, by P. Duffy, *Quarterly Journal of the Chemic. Soc.*; january 1853, pag. 303, 309, 310.

glycérine et de l'acide stéarique fusible immédiatement à 70 degrés. L'action des dissolvants sur la stéarine paraît s'arrêter à une certaine limite, soit que les matières grasses se trouvent dans un état de combinaison réelle et définie, soit que l'affinité réciproque des corps mélangés finisse par s'opposer complétement à une séparation ultérieure par les dissolvants.

Ces faits se retrouvent à chaque instant dans l'histoire des corps gras; mais jamais on n'avait poussé l'action des dissolvants aussi loin que M. Duffy (32 cristallisations). Aussi sa dernière stéarine se rapproche-t-elle plus qu'aucune autre de la pureté théorique; c'est celle qui fournit l'acide gras le moins fusible, c'est celle aussi dont la composition se rapproche le plus de la tristéarine artificielle.

6. Tant en raison de cette composition que des propriétés précédemment indiquées, je crois pouvoir admettre que ces deux corps, amenés à un état de pureté comparable, doivent être regardés comme identiques (1).

§ 2. — Margarines.

L'acide margarique (de la graisse humaine) (2) forme, avec la glycérine, deux combinaisons neutres, la monomargarine et la trimargarine; cette dernière n'a pu être obtenue complétement pure. Dans cet état, elle serait sans doute identique avec la margarine naturelle.

---

(1) La constitution atomique de la stéarine naturelle a été souvent controversée. Je reviendrai, à l'occasion de la triacétine, sur les opinions émises à ce sujet, ainsi que sur la formule que j'ai cru devoir adopter. L'analyse de la triacétine, celles de la tributyrine et de la tribenzoycine, la détermination pondérale des produits de la saponification de la triacétine, détermination plus caractéristique que celle d'aucune autre combinaison glycérique, en raison du faible poids atomique de l'acide acétique, telles sont les raisons qui m'ont déterminé à adopter les formules que j'indique pour les corps gras neutres de l'ordre le plus élevé.

(2) *Recherches sur les corps gras*, page 59. L'acide margarique de M. Chevreul renferme (C = 75,0); en carbone, 75,2; en hydrogène, 12,0. La formule [illegible] exige: $C = 75,5$; $H = 12,6$.

I. *Monomargarine*,

$$C^{40}H^{40}O^{8} = C^{34}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$$

1. La monomargarine s'obtient en chauffant un mélange de glycérine et d'acide margarique, soit à 200 degrés pendant vingt et une heures, soit à 100 degrés pendant cent six heures. La formation en est plus facile et plus abondante que celle d'aucune autre matière grasse solide. Ce corps, ou un corps analogue, se forme même à la température ordinaire par un contact de trois mois, mais en très-petite quantité. J'ai opéré simultanément ce contact à la lumière diffuse et dans un lieu exposé de toutes parts aux rayons solaires; la proportion de monomargarine formée dans les deux cas a été très-faible et comparable. On obtient encore une margarine en saturant d'acide chlorhydrique gazeux le mélange margaroglycérique et le maintenant quelques heures à 100 degrés; mais le composé ainsi produit fond à 17 degrés, après quelques cristallisations, et contient de la chlorhydrine qu'on ne saurait en séparer complétement.

Quel que soit le procédé employé pour former la monomargarine, on la purifie par la chaux et l'éther avec les précautions que j'ai indiquées à l'occasion de la monostéarine.

La monomargarine est neutre, blanche, peu soluble dans l'éther froid; elle y cristallise sous le microscope en prismes plats et courts, biréfringents, souvent groupés autour d'un centre commun. Par l'évaporation rapide de sa solution dans l'alcool ou l'éther, elle cristallise en petits grains arrondis.

2. Deux analyses de monomargarine préparée à 200 degrés (première cristallisation dans l'éther) ont fourni :

I.	M. 0,242	CO^2. 0,615	HO. 0,258	C. 69,3	H. 11,85
II.	M. 0,2405	CO^2. 0,614	HO. 0,252	C. 69,6	H. 11,65
		D'où.....		C. 69,5	H. 11,75

Une analyse de la matière contenue dans les eaux mères de la cristallisation précédente a fourni :

M. 0,2405 CO^2. 0,616 HO. 0,252 C. 69,9 H. 11,7

Une analyse de monomargarine préparée à 100 degrés a fourni :

M .. 0,2205 CO^2 .. 0,561 C... 69.4

Pour toutes ces analyses, la matière a été fondue au préalable.

La formule

$$C^{38}H^{38}O^8$$

exige :

C..... 69,8 H..... 11,6

On remarquera que la monomargarine et l'acide caprique ont une composition équivalente.

3. La monomargarine fond à 56 degrés et se solidifie à 49 degrés. Ces points sont les mêmes pour le premier et le deuxième dépôt obtenu dans la solution éthérée de la matière formée à 200 degrés, et aussi pour la matière formée à 100 degrés. Ils ont été déterminés avec la matière maintenue quelque temps en fusion, puis refroidie à la température ordinaire, et abandonnée à elle-même pendant quelques heures. Elle était placée dans la pointe fermée d'un tube capillaire plongé dans un bain d'eau et maintenu à une température fixe.

J'insiste sur ces détails, parce que le point de fusion des matières grasses en général, et particulièrement de la margarine, ne saurait être comparable que dans des conditions définies.

On peut voir, à cet égard, dans les *Annalen der Chem. und Pharm.*, décembre 1852, un Mémoire détaillé de M. Duffy.

Le point de fusion d'une matière grasse dépend de son état cristallin ou fondu, de la température à laquelle elle

vient d'être maintenue, et même de celle à laquelle elle vient de se solidifier, ainsi que du temps qui s'est écoulé depuis la fusion ou la solidification. La forme et la nature du vase exercent également une certaine influence. Ces variations, presque insensibles avec la monostéarine, sont extrêmement marquées avec la monomargarine.

Si on la prépare soit à 200 degrés, soit à 100 degrés, et si l'on prend ses cristaux formés dans la solution éthérée, et séchés dans le vide, cette matière fond seulement à 62 degrés et conserve quelque temps ce point de fusion, malgré des fusions répétées, pourvu qu'on n'élève pas la température beaucoup au-dessus de ce terme.

Fondue au préalable à une haute température, puis abandonnée pendant quelques heures à la température ordinaire, elle fond à 56 degrés et se solidifie à 49, comme je l'ai dit plus haut. Si au lieu de refroidir le tube jusqu'à la température ordinaire avant de déterminer de nouveau le point de fusion, on réchauffe l'eau du bain dès que la matière s'est solidifiée, il arrive souvent qu'elle fond de nouveau, dès 52 ou 53 degrés, en un liquide transparent. Mais alors maintenue pendant longtemps à la température même à laquelle elle vient de fondre, elle finit par cristalliser spontanément et par reprendre son point de fusion normal.

Le contact de l'eau avec la matière grasse dans le tube capillaire paraît élever un peu son point de fusion, fait déjà signalé pour l'éthal (1).

Ces divers phénomènes sont également très-marqués avec l'oléomargarine de l'huile d'olives et avec la margarochlorhydrine.

J'ai vérifié, avec chacun de ces corps, les faits qui précèdent, et surtout la cristallisation spontanée de la matière fondue, maintenue pendant longtemps à une température un peu supérieure à celle du point de fusion anormal.

---

(1) *Recherches sur les corps gras*, page 162.

Pour compléter ce qui est relatif à ces phénomènes de fusion, il suffira de rappeler deux observations de M. Duffy :

1°. Les matières grasses, avant d'arriver au point de fusion normal, subissent la fusion pâteuse. J'ai vérifié ce fait, qui paraît très-général.

2°. Les variations du point de fusion sont accompagnées de variations considérables dans la densité de la matière.

Ces divers phénomènes doivent, je crois, être rapprochés de ceux que présente la fusion du soufre.

4. Soumise à l'action de la chaleur, la monomargarine se comporte exactement comme la monostéarine; elle distille dans le vide barométrique; dans un tube elle fournit de l'acroléine; sur une lame de platine elle s'évapore et brûle sans résidu.

5. Traitée par l'oxyde de plomb à 100 degrés, elle régénère la glycérine et l'acide margarique fusible à 60 degrés.

6. Maintenue pendant cent six heures à 100 degrés en contact avec l'alcool mêlé d'acide acétique, la monomargarine est décomposée incomplétement. Il se forme de l'éther margarique et de la glycérine qui se retrouve dans les eaux mères. Cette propriété n'appartient pas aux stéarines, comme il a été dit plus haut; les oléines ne la possèdent pas davantage, mais nous la retrouverons dans les palmitines.

II. *Trimargarine.*

1. La trimargarine paraît se former en chauffant à 270 degrés, pendant quelques heures, la monomargarine avec un excès d'acide margarique.

2. Purifié par la chaux et l'éther, le corps ainsi obtenu a fourni dans deux analyses :

I.	M 0,242	CO^2. 0,654	HO. 0,263	C. 73,7	H. 12,1
II.	M. 0,224	CO^2. 0,607	HO. 0,242	C. 73,9	H. 12,0
			D'où......	C. 73,8	H. 12,0

La formule

$$C^{108} H^{104} O^{12}$$

exigerait :

C... 76,4   H... 12,3

Ce corps peut être regardé comme de la trimargarine mélangée à des composés moins carburés.

3. Il fond à 60 degrés, et se solidifie à 52 degrés.

4. Saponifié par l'oxyde de plomb, il régénère de la glycérine et de l'acide margarique fusible à 60 degrés.

5. On remarquera que les stéarines préparées avec un acide fusible à 70 degrés reproduisent par saponification un acide fusible à 70 degrés, tandis que les margarines préparées avec un acide fusible à 60 degrés reproduisent par saponification un acide fusible à 60 degrés. Ceci confirme l'existence des acides stéarique et margarique comme corps distincts et permanents. J'ai soumis ces deux acides à une épreuve d'un autre genre, en les maintenant entre 300 et 330 degrés pendant plusieurs heures dans des tubes fermés. Cette opération n'a donné lieu ni au dégagement d'un gaz, ni à la séparation de l'eau. De plus, les acides ont conservé exactement leur aspect cristallin et leurs points de fusion respectifs à 60 et 70 degrés. Ce résultat confirme le précédent.

III. *Sur l'identité de la margarine naturelle avec les margarines artificielles.*

1. L'acide margarique, uni à la glycérine, constitue la margarine, l'un des principes immédiats des graisses des animaux (1).

2. La margarine naturelle jouit de propriétés physiques analogues aux margarines artificielles; elle présente particulièrement les divers phénomènes relatifs à la fusion de ces corps.

3. Elle est, de même, neutre et résoluble par l'action

(1) *Recherches sur les corps gras*, page 183.

des alcalis en acides margarique et glycérine, ce qui est son caractère essentiel.

4. Elle n'a jamais été obtenue dans un état de pureté parfaite. Ainsi, la margarine d'homme, fusible à 49 degrés, a fourni à M. Chevreul un acide fusible à 51 degrés (1).

Mais d'après les propriétés et les réactions de ce corps, ainsi que d'après les déterminations relatives à la saponification, il paraît identique avec la trimargarine, pourvu que ces deux corps soient regardés comme amenés à un état de pureté comparable.

§ 3. — PALMITINES.

L'acide palmitique (2) forme avec la glycérine trois combinaisons neutres analogues à celles que produit l'acide stéarique, et obtenues dans les mêmes conditions : la monopalmitine, la dipalmitine et la tripalmitine.

I. *Monopalmitine*,

$$C^{38}H^{38}O^{8} = C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$$

1. La monopalmitine s'obtient en chauffant à 200 degrés, pendant vingt-quatre heures, un mélange de glycérine et d'acide palmitique. On la purifie par la chaux et l'éther

---

(1) MM. ILJENKO et LASKOWSKI (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LV, page 89) ont extrait du fromage de Limbourg un corps gras fusible à 53 degrés, produisant par l'action des alcalis un acide fusible à 60 ou 61 degrés, et dont le sel de plomb ne cédait à l'ether que très-peu de matière. Ce corps renfermait C = 75,8 ; H = 12,2 (C = 75,0) Ils regardent ce corps comme de la margarine.

(2) D'après les recherches récentes de M. Heintz (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXX, page 293, et surtout tome LXXXIV, page 297), l'acide margarique convenablement purifié serait identique avec l'acide palmitique. Si ce résultat était adopté généralement, peut être conviendrait-il de rappeler que l'acide palmitique n'a été démembré que fort tard de l'acide margarique ; le nom de ce dernier, plus ancien et plus connu, devrait, ce me semble, être conservé de préférence.

comme les stéarines. C'est une matière neutre, blanche, cristallisant dans l'éther en aiguilles et en prismes microscopiques, courts généralement, biréfringents, groupés autour d'un centre commun, et assez semblables à la monomargarine. Après fusion, elle présente l'aspect de la cire.

A la température ordinaire, il se forme des traces de monopalmitine ou d'un corps analogue.

2. Trois analyses de monopalmitine ont fourni :

I.	M. 0,243	CO^2. 0,602	HO. 0,257	C. 67,6	H. 11,7
II.	M. 0,236	CO^2. 0,589	HO. 0,253	C. 68,0	H. 11,9
III.	M. 0,2275	CO^2. 0,565	»	C. 67,8	»
			D'où.......	C. 67,8	H. 11,8

Le calcul exige :

C.... 69,1 H.... 11,5

3. La monopalmitine fond à 58 degrés et se solidifie à 45 degrés; cristallisée dans l'éther et séchée dans le vide, elle peut ne fondre qu'à 61 degrés. Elle présente, dans son point de fusion, les mêmes anomalies que la monomargarine, mais à un degré moins marqué.

4. Soumise à l'action de la chaleur, elle se comporte de même (volatilité dans le vide barométrique; à l'air et dans un tube, acroléine; sur une lame de platine, combustion sans résidu).

5. Traitée par l'oxyde de plomb à 100 degrés, elle régénère de la glycérine et de l'acide palmitique fusible à 61 degrés.

6. Maintenue pendant cent six heures à 100 degrés, avec de l'alcool mêlée d'acide acétique, la monopalmitine se décompose en partie et met en liberté de la glycérine.

J'ai cherché si, dans cette décomposition, il y avait production d'acétine, de même que l'acide chlorhydrique donne de la chlorhydrine. Pour cela, j'ai saponifié la matière grasse bien lavée, et j'ai distillé le produit avec un peu d'acide sulfurique. Le liquide distillé aurait dû contenir

l'acide acétique ; je l'ai fait bouillir avec un peu d'oxyde de plomb pour former un acétate de plomb basique, soluble et alcalin. Mais je n'ai pu trouver trace d'acide acétique.

II. *Dipalmitine*,

$$C^{70}H^{70}O^{12} = 2C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$$

1. La dipalmitine s'obtient en chauffant à 100 degrés pendant cent quatorze heures un mélange de glycérine et d'acide palmitique ; on la purifie par la chaux et l'éther.

Elle est neutre ; elle cristallise sous le microscope en tables minces et en aiguilles. Après fusion, elle présente une apparence cireuse.

2. Deux analyses ont fourni :

I.	M. 0,226	CO^2. 0,581	»	C. 70,1	»
II.	M. 0,221	CO^2. 0,573	HO. 0,240	C. 70,7	H. 12,0
			D'où.......	C. 70,4	H. 12,0

Le calcul exige :

C... 71,6   H .. 11,9

3. Elle fond à 59 degrés et se solidifie à 51 degrés.

4. Chauffée dans un tube, elle donne de l'acroléine ; sur une lame de platine, elle brûle sans résidu.

5. L'oxyde de plomb la saponifie et reproduit de l'acide palmitique fusible à 61 degrés, et de la glycérine.

III. *Tripalmitine*,

$$C^{102}H^{98}O^{12} = 3C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$$

1. La tripalmitine s'obtient en chauffant à 250 degrés pendant huit heures la monopalmitine, en présence de huit à dix fois son poids d'acide palmitique. On la purifie par la chaux et l'éther. Elle est neutre.

2. D'après l'analyse, elle renferme :

M. 0,223 CO^2. 0,6125   HO. 0,248   C. 74,9   H. 12,4

La formule exige :

C... 75,9 H... 12,1

3. La tripalmitine fond à 60 degrés et se solidifie à 46 degrés en une masse cireuse.

4. Traitée par l'oxyde de plomb, elle reproduit la glycérine et l'acide palmitique.

IV. *Sur l'identité de la palmitine naturelle avec les palmitines artificielles.*

1. L'acide palmitique, uni à la glycérine, forme la palmitine naturelle.

Ce composé, longtemps désigné sous le nom de margarine, se trouve dans l'huile d'olives, dans l'huile de palmes et dans diverses huiles végétales. Extrait de l'huile de palmes, il se présente, d'après les observations concordantes de MM. Pelouze et Boudet, d'une part (1), de M. Stenhouse, de l'autre (2), comme un principe d'une pureté absolue, c'est-à-dire comme reproduisant par saponification la glycérine et l'acide palmitique pur.

2. Les propriétés physiques de la palmitine naturelle : fusion, aspect cristallin, faible solubilité dans l'éther froid, et surtout point de fusion (61°,5) et de solidification (45°,5) (3), sont les mêmes que celles de la tripalmitine artificielle.

3. Les propriétés chimiques du principe naturel coïncident également avec celles des palmitines artificielles. C'est de même un corps neutre, résoluble par une saponification prolongée en glycérine et acide palmitique pur,

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. VII, p. 665.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XXXVI, page 54. Liebig, *Traité de Chimie organique*, traduction française, tome II, page 178.

(3) D'après M. Duffy, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, décembre 1852, page 297.

MM. Pelouze et Boudet indiquent comme température de solidification 50 degrés ; M. Stenhouse, 48 degrés.

fusible à 61 degrés. Elle résiste de même, comme je l'ai vérifié, à une action de quelques minutes exercée à 100 degrés par la chaux éteinte; elle ne s'unit pas plus à cet alcali dans ces conditions que les palmitines artificielles. Elle est de même décomposée à 100 degrés, après cent six heures de contact, par l'acide acétique mêlée d'alcool, et régénère de la glycérine, sans qu'il paraisse se former d'acétine. Cette réaction distingue les palmitines des stéarines plus stables. J'ai reproduit avec la palmitine naturelle ces diverses réactions, que j'avais étudiées sur les palmitines artificielles.

D'après ces faits, les palmitines, soit naturelles, soit artificielles, jouissent des mêmes propriétés, se décomposent de la même manière, et résistent aux mêmes agents; dans ces divers corps la glycérine est donc unie à l'acide palmitique par une affinité toute pareille.

4. J'ajouterai que la composition de la palmitine naturelle répond à la tripalmitine, car M. Stenhouse a trouvé dans ce corps (C = 75,0); en carbone 75,6, en hydrogène 12,1.

5. Ces deux corps peuvent donc être regardés comme identiques (1).

---

(1) Doivent être rapprochés des palmitines.

1°. La cire du Japon analysée par M. Sthamer (*Revue scientifique*, t. XII, p. 425). Elle fournit C = 73,4, H = 11,85. Fusible à 42 degrés, elle produit de l'acide palmitique fusible à 60 degrés. Elle renferme peut-être une dipalmitine (Cf. Lewy, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XX, pages 38, 39; analyses de diverses cires analogues).

2°. L'oléomargarine de l'huile d'olives, étudiée surtout par MM. Pelouze et Boudet qui la regardent comme une combinaison particulière (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome VII, page 665).

Ce corps fond à 22 degrés, d'après de Saussure (Liebig, t. II, p. 182); à 28 degrés d'après M. Lecanu; à 20 degrés d'après MM. Pelouze et Boudet.

D'après ces derniers savants, ce corps est caractérisé par l'invariabilité du point de fusion, et par la proportion relative des acides gras produits par saponification. J'ai extrait et purifié ce corps, je n'ai pu élever son point de fusion au-dessus de 28 degrés. La température de sa solidification présente les mêmes variations que celles des margarines, ce qui explique

§ 4. — Oléines.

L'acide oléique pur (1) forme, avec la glycérine, trois combinaisons neutres : la monoléine, la dioléine et la trioléine.

I. *Monoléine*,

$$C^{42}H^{40}O^{8} = C^{36}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$$

1. La monoléine s'obtient en chauffant à 200 degrés, pendant dix-huit heures, un mélange de glycérine et d'acide oléique. Le tube doit être rempli, au préalable, d'acide carbonique. Après refroidissement, on décante, dans une éprouvette, la couche supérieure renfermant l'acide et la matière neutre produite. On y ajoute un peu d'eau, puis l'éther, et on l'agite avec de la chaux éteinte, à froid. Au bout de quelques minutes on verse dans l'éprouvette une couche d'éther froid, on y ajoute du noir animal, et l'on agite. La couche d'éther qui se sépare est décantée, filtrée

---

les divergences entre les points de fusion ci-dessus. Saponifié, il fournit un acide fusible à 45 degrés, ce qui répond à peu près à un mélange à parties égales ou à équivalents égaux d'acide oléique et d'acide margarique (Cf. Berzelius, *Traité de Chimie*, t. VI, pag. 345, traduction française, 1849).

Cette oléomargarine, maintenue à 100 degrés pendant soixante-trois heures en contact avec l'acide chlorhydrique concentré, se dédouble en acide et glycérine ; il se forme une trace de chlorhydrine.

(1) J'ai préparé de l'acide oléique pur par la méthode de M. Gottlieb (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LVII, page 93), en filtrant deux fois vers zéro l'acide du commerce; le saturant par la potasse, dissolvant l'oléate dans deux fois son poids d'alcool et filtrant la solution froide, puis la précipitant par le chlorure de barium. J'ai fait alors cristalliser dans l'alcool bouillant l'oléate de baryte desséché. L'alcool bouillant en dépose par refroidissement 5 grammes par litre environ. Le sel ainsi purifié a été décomposé par l'acide tartrique dans une atmosphère d'acide carbonique. Toutes les opérations relatives à la préparation et à la purification de la monoléine ont été de même effectuées dans une atmosphère d'acide carbonique.

La formule de M. Gottlieb coïncide exactement avec les analyses de M. Chevreul réduites au poids atomique actuel du carbone. Elles fournissent en effet $C = 76,7$. Or, la formule $C^{36}H^{34}O^{4}$ exige : $C = 76,6$ (Cf. *Recherches sur les corps gras*, page 75).

et remplacée par une nouvelle quantité d'éther. On répète trois à quatre fois au plus cette opération.

L'éther qui a dissous la matière neutre est placé sous la machine pneumatique, puis on fait le vide. Le refroidissement produit par l'évaporation de l'éther détermine la précipitation d'un peu d'oléate de chaux dissous pendant l'épuisement. On le sépare par le filtre, et l'on continue d'évaporer l'éther dans un ballon au moyen d'un courant d'acide carbonique pur et sec. Pour éliminer les dernières traces d'éther, il faut chauffer légèrement.

On obtient ainsi un liquide neutre (1), huileux, jaunâtre, inodore, d'un goût presque nul, d'une densité égale à 0,947 à 21 degrés.

2. Deux analyses ont fourni :

I.	M. 0,272	CO^2. 0,713	HO. 0,289	C. 71,5	H. 11,8
II.	M. 0,235	CO^2. 0,614	HO. 0,239	C. 71,3	H. 11,3
			D'où.......	C. 71,4	H. 11,5

Le calcul exige :

C... 70,8 H... 11,3

3. La monoléine se fige lentement entre 15 à 20 degrés, en produisant une masse molle mêlée de grains cristallins. Une fois fondue, si on la refroidit brusquement jusque vers zéro, elle se solidifie, mais elle fond de nouveau avant que la température ait atteint 10 degrés; par un repos prolongé à cette température, elle cristallise spontanément et reprend dès lors son point de fusion normal. Ces faits doivent être rapprochés de ceux dont j'ai parlé à l'occasion de la margarine.

4. Soumise à l'action de la chaleur, elle distille dans le vide barométrique. Chauffée à l'air libre, elle se décompose avec une odeur désagréable et brûle en laissant un charbon

(1) Il faut faire bouillir la monoléine dissoute dans l'alcool pendant quelques instants, afin de chasser l'acide carbonique dont elle est saturée, avant d'ajouter la teinture de tournesol.

difficile à détruire. Préparée par la méthode qui précède, elle laisse environ 1 pour 100 de cendres; ces cendres sont dues à la dissolution dans l'éther d'un peu d'oléate de chaux. J'ai vérifié directement la solubilité, d'ailleurs connue ou probable, de ce sel dans l'éther; je n'ai pu éviter cet accident, malgré toutes les précautions. La substitution de la benzine à l'éther, comme agent dissolvant, n'a pas eu plus de succès.

4 *bis*. J'ai dit que la monoléine était volatile dans le vide barométrique. M. Chevreul a observé également, lors de ses recherches sur les corps gras, que l'oléine naturelle distille dans le vide barométrique; cette volatilité ne doit pas surprendre, car l'oléine de l'huile d'olives, chauffée à feu nu, sous la pression atmosphérique, distille en partie sans altération. Voici comment j'ai constaté ce fait :

J'ai pris 5 à 6 grammes de cette matière, je les ai introduits dans une cornue de 50 centimètres cubes, avec précaution, de façon à ne pas en mouiller le col de la cornue. J'ai alors distillé à feu nu, en conduisant l'opération très-doucement pour éviter toute projection ou boursouflement, ce qui est du reste assez facile. Quand les $\frac{19}{20}$ de la matière environ furent distillés, des vapeurs jaunâtres apparurent, et j'arrêtai l'opération.

Le liquide distillé fut mêlé avec un peu d'éther, agité avec de la chaux éteinte et maintenu à 100 degrés pendant quelques minutes. Épuisé par l'éther, il fournit alors une quantité assez considérable (10 pour 100 dans une expérience) de matière liquide et neutre. Cette matière peut renfermer : 1° des produits de décomposition ignée; 2° une partie de l'oléine si elle a distillé. Les premières matières sont insaponifiables, du moins on peut l'admettre; la seconde est saponifiable et résoluble en acide oléique et glycérine. De là un moyen d'en reconnaître la présence.

J'ai saponifié pendant un jour, à 100 degrés, cette ma-

tière par la chaux éteinte à 100 degrés; puis j'ai épuisé par l'éther. Le sel calcaire ainsi resté insoluble a été décomposé par l'acide chlorhydrique. Des gouttes d'une matière grasse liquide se sont séparées; cette matière, recueillie par l'éther, possède une réaction acide; elle est fixe; traitée par la chaux une deuxième fois, elle y reste unie sans pouvoir en être extraite en quantité sensible par l'éther. Son poids montait à plus de 1 décigramme.

Ces caractères sont ceux de l'acide oléique. Il a donc distillé, uni à une matière qui le neutralisait et dont la chaux l'a isolé. Cette matière est la glycérine, comme je l'ai vérifié dans une autre expérience faite sur 15 à 20 grammes d'oléine. La recherche de la glycérine ainsi reproduite par la chaux présente des difficultés exceptionnelles : aussi je crois devoir indiquer comment j'ai pu l'isoler.

J'ai traité le produit distillé par la chaux pendant quelques minutes, puis par l'éther. J'ai alors saponifié par la chaux pendant un jour la matière soluble dans l'éther obtenue par le traitement précédent. Cela fait, j'ai agité avec un peu d'eau. Cette eau, évaporée à sec au bain-marie, abandonne avec la glycérine des sels calcaires formés tant par les acides gras volatils pyrogénés de l'acide oléique que par de l'acide phénique ou un corps analogue (1).

On les transforme en sels à base de potasse par le carbonate de potasse, on filtre, on évapore à sec au bain-marie, on reprend par l'alcool absolu, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, et on évapore à sec au bain-marie. On volatilise ainsi presque entièrement les acides gras et l'acide phénique (ou corps analogue); on achève d'en séparer les dernières traces en lavant à l'éther le résidu obtenu au bain-marie.

Ce résidu renferme du chlorure de potassium et de la glycérine. On reprend par l'alcool absolu froid. L'alcool

(1) Cf. GMELIN, *Handb. der Chemie*, tome IV, page 204 (1848).

évaporé abandonne une matière sirupeuse, déliquescente, presque fixe, mais totalement volatile par l'application d'une forte chaleur. J'ai regardé cette matière comme de la glycérine.

J'ai vérifié les mêmes faits, sauf la recherche de la glycérine, en distillant à 240 degrés 1 kilogramme $\frac{1}{2}$ de beurre dans le vide de la machine pneumatique, opération dans laquelle je n'ai pas réussi à isoler la butyrine naturelle des autres principes du beurre.

5. L'oxyde de plomb saponifie la monoléine à 100 degrés très-lentement et avec peine ; il produit de la glycérine et de l'oléate de plomb.

5 *bis*. On peut rappeler le fait suivant à l'occasion de cette résistance de la monoléine à l'action de l'oxyde de plomb : Kerwyck (1) a proposé d'extraire l'oléine pure en traitant à froid l'huile d'olives par une lessive de soude. L'oléine, au bout de vingt-quatre heures, resterait seule non saponifiée.

6. La monoléine chauffée à 100 degrés pendant cent sept heures avec un mélange d'alcool et d'acide acétique n'est pas décomposée.

6 *bis*. L'oléine naturelle (huile d'olives filtrée deux fois vers zéro) ne l'est pas davantage. Ces diverses réactions, action de la chaleur, de la chaux, de l'oxyde de plomb, de l'alcool mêlé d'acide acétique, nous montrent dans la monoléine et dans l'oléine naturelle une stabilité toute pareille, une résistance égale aux agents de décomposition.

Ajoutons ici que l'oléine naturelle est décomposée par l'acide chlorhydrique aqueux en glycérine et acide oléique. Au bout de quatre-vingt-seize heures de contact à 100 degrés, l'action est très-nette, mais encore très-incomplète. On retrouve la glycérine dans les eaux mères; mais en

(1) Liebig, *Traité de Chimie organique*, traduction française, t. II, p. 214. Je cite ce procédé seulement comme réaction.

saturant les acides par la chaux et épuisant par l'éther, on extrait une partie de l'oléine non décomposée. Les stéarines étant décomposées complétement dans les mêmes conditions, ce fait nous montre que l'oléine est plus stable que la stéarine.

L'acide chlorhydrique mêlé d'alcool produit, avec l'oléine naturelle, une double décomposition presque complète. Il y a mise en liberté de glycérine qui se retrouve dans les eaux mères, et formation d'éther oléique. Cet éther oléique, extrait par la chaux et l'éther, retient encore des traces d'oléine indécomposée, comme on peut le démontrer en le saponifiant par l'oxyde de plomb ; on isole ainsi de la glycérine en très-petite quantité.

7. Sous l'influence de l'air et sans doute de l'humidité atmosphérique, la monoléine prend, au bout de quelques semaines, une réaction acide. La trioléine (*voir* plus loin) présente le même phénomène. On sait que cette propriété appartient à l'oléine naturelle. Ce dernier corps s'oxyde d'ailleurs simultanément, comme on le sait depuis longtemps (1).

7 *bis*. Cette acidification spontanée me paraissant due principalement à l'influence de l'humidité atmosphérique, j'ai fait quelques expériences sur l'action qu'exerce l'eau sur l'oléine naturelle. Voici ce que j'ai observé :

Si l'on chauffe vers 200 à 225 degrés pendant six heures $1^{gr},3$ d'oléine naturelle et 1 gramme d'eau, il y a décomposi-

---

(1) Cf. sur l'oxydation des huiles, DE SAUSSURE, *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLIX, page 225. J'ajouterai les faits suivants : En deux mois et demi, dans l'obscurité, l'oléine naturelle absorbe 6 pour 100 d'oxygène ; en présence du laiton en limaille ou de l'oxyde de plomb, avec le concours de la lumière, cette absorption monte à 8 pour 100. L'éther oléique dans l'oxygène obscur absorbe seulement 1 pour 100 de son poids ; en présence du laiton, il prend un peu plus d'oxygène. Ces faits mettent en évidence l'oxydabilité des combinaisons oléiques, propriété que partage leur acide d'après les expériences de Bromeis (BERZELIUS, *Traité de Chimie*, traduction française, tome VI, page 350).

tion de la plus grande partie de l'oléine en acide oléique et glycérine. Celle-ci se retrouve en abondance dans l'eau; elle est d'une pureté remarquable. L'oléine qui a résisté, extraite par la chaux et l'éther froid, paraît posséder les mêmes propriétés que l'oléine primitive. L'addition à l'eau d'une trace d'acide benzoïque ne semble pas augmenter la décomposition.

8. La monoléine ou un corps analogue s'obtient en chauffant à 100 degrés, pendant cent quatorze heures, un mélange de glycérine et d'acide oléique, ou bien en saturant à 100 degrés ce mélange par l'acide chlorhydrique gazeux; dans ce dernier cas, elle retient de la chlorhydrine. Une oléine neutre se produit également en abondance en maintenant à 100 degrés pendant soixante et onze heures un mélange d'acide oléique, de glycérine et d'acides sulfurique, ou phosphorique ou tartrique. Mais l'oléine ainsi produite paraît retenir constamment une partie de l'acide auxiliaire.

9. L'éther oléique chauffé, pendant cent deux heures à 100 degrés avec un mélange d'acide chlorhydrique et de glycérine prise en grande masse, subit une double décomposition partielle : en effet, l'action terminée, si l'on décante la couche huileuse qui surnage le liquide aqueux, et si on la saponifie par l'oxyde de plomb, on obtient de la glycérine en quantité notable, ce qui indique la formation d'une oléine. Chauffé avec de la glycérine à 100 degrés pendant le même laps de temps, puis saponifié, l'éther oléique abandonne déjà des traces de glycérine, ce qui indique que la double décomposition commence, sans le concours de l'acide chlorhydrique. J'ai retrouvé ces faits et avec une netteté plus grande dans l'étude de la benzoycine et de la butyrine (1).

(1) L'éther stéarique à 100 degrés ne produit de stéarine ni avec la glycérine seule, ni avec la glycérine mêlée d'acide chlorhydrique. — Bien que j'aie

II. *Dioléine,*

$$C^{78}H^{74}O^{12} = 2C^{36}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$$

1. La dioléine s'obtient :

1°. En chauffant la monoléine avec cinq à six fois son poids d'acide oléique à 250 degrés pendant quelques heures;

2°. En chauffant l'oléine naturelle avec la glycérine à 200 degrés pendant vingt-deux heures.

On remarquera ce dernier procédé, je l'ai déjà indiqué à l'occasion de la distéarine; il est bien propre à montrer l'analogie complète qui existe entre les combinaisons neutres artificielles et les combinaisons naturelles : en effet, nous pouvons à volonté, avec la monostéarine et l'acide stéarique, produire la distéarine et la tristéarine; ou bien avec la tristéarine naturelle et la glycérine, préparer la distéarine. De même la dioléine peut s'obtenir en prenant pour point de départ soit la monoléine et l'acide oléique, soit l'oléine naturelle et la glycérine.

2. Les analyses ont fourni : 1°. pour la dioléine préparée par le second procédé :

I.	M. 0,226	CO^2. 0,609	HO. 0,243	C. 73,5	H. 11,9
II.	M. 0,239	CO^2. 0,644	HO. 0,253	C. 73,5	H. 11,8
			D'où.......	C. 73,5	H. 11,8

2°. Pour la dioléine préparée par le premier procédé :

M... 0,242 CO^2... 0,650 C... 73,2

La formule exige :

C..... 73,4 H..... 11,6

3. La dioléine est liquide et neutre; j'ai surtout étudié

---

constaté avec soin les différences d'intensité signalées dans ce Mémoire entre les réactions des divers corps gras neutres, je regarde ces différences plutôt comme des nuances relatives que comme des caractères absolus.

celle que fournit le second procédé : sa densité est de 0,921 à 21 degrés; elle commence à cristalliser entre 10 et 15 degrés.

4. J'ai vérifié que l'oléine naturelle avec laquelle j'ai préparé la dioléine possède une densité égale à 0,914, et que, chauffée à 260 degrés pendant trois heures, elle n'acquiert nullement la propriété de cristalliser à la température ordinaire.

III. *Trioléine*,

$$C^{114}H^{104}O^{12} = 3C^{36}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$$

1. La trioléine s'obtient en chauffant la glycérine à 200 degrés avec son poids d'acide oléique, décantant la couche de matière grasse après réaction, la mélangeant avec quinze à vingt fois son poids d'acide oléique, et chauffant de nouveau à 240 degrés pendant quatre heures. On extrait la matière neutre par la chaux et l'éther; on traite la dissolution par le noir animal, on la concentre et on la mêle avec huit à dix fois son volume d'alcool ordinaire : la trioléine se précipite. On la recueille sur un filtre, et on la dessèche dans le vide.

2. L'analyse a fourni (1) :

I.	M. 0,2125	CO^2. 0,6045	HO. 0,234	C. 77,6	H. 12,2
II.	M. 0,3465	CO^2. 0,981	HO. 0,360	C. 77,2	H. 11,5
			D'où........	C. 77,4	H. 11,8

La formule exige :

C..... 77,4 H..... 11,8

3. La trioléine est liquide à 10 degrés et au-dessous.

4. Traitée par l'oxyde de plomb, elle se décompose lentement et difficilement en acide oléique et glycérine.

5. Abandonnée à l'air, elle devient acide au bout de quelques jours.

---

(1) La matière produisait 2 ½ pour 100 de cendres qui ont été déduites.

IV. *Sur l'identité de l'oléine naturelle avec les oléines artificielles.*

1. L'acide oléique uni à la glycérine forme l'oléine naturelle, l'un des principes immédiats des huiles et des graisses des animaux (1).

2. L'oléine naturelle est liquide, comme la trioléine artificielle; elle peut, de même que la monoléine, être distillée dans le vide barométrique. Elle est également fort peu soluble dans l'alcool ordinaire, mais très-soluble dans l'éther.

3. Elle est, de même que les oléines artificielles, neutre et résoluble en acide oléique et glycérine; de même elle oppose à la saponification et aux actions analogues une résistance toute particulière.

J'ai décrit précédemment des faits nombreux qui démontrent cette stabilité spéciale des combinaisons, soit naturelles, soit artificielles, de la glycérine avec l'acide oléique.

4. La composition de l'oléine naturelle est la même que celle de la trioléine. En effet, d'après M. Chevreul, l'oléine humaine renferme (C = 75,0), C = 77,5. H = 11,5
l'oléine de porc.................. C = 77,9. H = 11,4
l'oléine de mouton............... C = 78,2. H = 11,1

A ces analyses je joindrai celle de l'élaïdine, matière grasse neutre cristallisée, produite par une transformation isomérique de l'oléine.

M. Meyer a obtenu (2) : C = 77,3, H = 12,0 (C = 75,0).

5. De ces résultats, je crois pouvoir conclure l'identité de l'oléine naturelle avec la trioléine artificielle.

---

(1) *Recherches sur les corps gras*, page 185.
(2) LIEBIG, tome II, page 267.

B. — *Acides gras volatils.*

Telles sont les combinaisons que j'ai obtenues entre les acides gras fixes et la glycérine. Les acides gras volatils s'unissent également à la glycérine et donnent, par voie directe, diverses combinaisons liquides, neutres et odorantes; les réactions de ces liquides et leurs dédoublements sont analogues à ceux des combinaisons qui précèdent; seulement ils sont en général moins stables. Certains paraissent reproduire la butyrine, principe odorant du beurre, et la phocénine, principe odorant des huiles de dauphin.

On les prépare en chauffant dans des tubes fermés le mélange d'acide et de glycérine (dans le cas présent il y a d'ordinaire dissolution réciproque), saturant, après refroidissement, par du carbonate de potasse en excès, puis par un peu de potasse libre, agitant avec beaucoup d'éther, faisant digérer l'éther sur du noir animal, filtrant, évaporant au bain-marie, puis séchant dans le vide sur un bain de sable fortement chauffé (1).

§ 1. — Valérines (Phocénine).

L'acide valérianique [qui paraît identique avec l'acide phocénique (2)] forme, avec la glycérine, trois combinai-

---

(1) Les corps ainsi purifiés fournissent souvent des traces de cendres; si l'on a opéré convenablement, le poids de ces cendres est entièrement négligeable et n'entraîne aucune correction. Il est surtout essentiel d'ajouter tout d'abord beaucoup d'éther, en raison de certains phénomènes que j'indiquerai au § Butyrine, V.

(2). Cf. Chevreul, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XIV, p. 784. — Dumas, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XVI, p. 1337. Pour établir cette identité, on peut comparer aux analyses et aux propriétés de l'acide phocénique et des phocénates (*Recherches sur les corps gras*, p. 99), la composition et les caractères de l'acide valérique et des valérates (Gmelin, *Handb. der Chemie*, tome V, page 551 (1852). Je n'ai remarqué dans ces descriptions aucune différence notable. On a quelquefois opposé la cristallisation du phocénate de baryte à l'absence de cristallisation du valérate; mais Trommsdorf et M. Chancel (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*,

sons neutres : la monovalérine, la divalérine et la trivalérine.

I. *Monovalérine* (*monophocénine*),

$$C^{16}H^{16}O^{8} = C^{10}H^{10}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$$

1. La monovalérine s'obtient en chauffant à 200 degrés pendant trois heures l'acide valérique monohydraté avec un excès de glycérine.

C'est un liquide neutre, huileux et odorant.

---

tome XXI, page 905) ont réussi à obtenir le valérate en cristaux doués de propriétés analogues à celles du phocénate.

Grâce à la bienveillance de M. Duvernoy, j'ai pu récemment examiner de nouveau l'acide phocénique. L'huile d'un dauphin envoyé au Muséum m'a fourni par saponification un centième de son poids environ d'acide gras volatil. Cet acide communique aux objets qu'il imprègne l'odeur aromatique et désagréable propre à l'acide valérianique. Les diverses propriétés de ces deux corps m'ont paru présenter la plus grande ressemblance. J'ai étudié spécialement l'éther formé par l'acide volatil de l'huile de dauphin. Cet éther se prépare à la manière ordinaire en distillant l'acide avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique.

L'éther ainsi formé possède l'odeur agréable qui caractérise l'éther valérianique.

Il distille presque en totalité entre 133 et 134 degrés.

La densité du liquide recueilli à cette température est égale à 0,869 à 14 degrés.

Ce liquide, soumis à l'analyse, a fourni :

M.. 0,202 CO^2.. 0,4755 HO.. 0,195 C.. 64,2 H.. 11,0.

Ces divers caractères coïncident avec ceux de l'éther valérique. En effet, cet éther bout à 133,5.

Sa densité est égale à 0,866 à 18 degrés (Kopp).

Il renferme, d'après la formule $C^{14}H^{14}O^{4}$: C = 64,6; H = 10,8.

Ainsi, l'éther phocénique possède les mêmes propriétés que l'éther valérianique.

Ce fait s'ajoute aux faits déjà connus pour établir l'identité chimique de l'acide valérianique et de l'acide phocénique.

Si cette identité est admise par tout le monde, j'observerai que le nom de l'acide phocénique, découvert le premier, doit être seul conservé.

2. Trois analyses ont fourni :

I.	M. 0,2065	CO^2. 0,395	HO. 0,170	C. 52,2	H. 9,1
II.	M. 0,232	CO^2. 0,453	HO. 0,192	C. 53,3	H. 9,2
III.	M. 0,254	CO^2. 0,4895	HO. 0,197	C. 52,6	H. 8,6
			D'où........	C. 52,7	H. 9,0

La formule exige :

C..... 54,5 H..... 9,1

On remarquera que la monovalérine et l'acide butyrique présentent une composition équivalente.

3. La densité de la monovalérine est égale à 1,100 à 16 degrés.

Elle a été trouvée la même, à peu de chose près, sur trois échantillons différents, provenant de deux acides d'origine distincte.

La monovalérine présente avec l'eau des phénomènes assez curieux : si à 1 volume de monovalérine on ajoute $\frac{1}{2}$ volume d'eau, le tout forme un mélange limpide; si à ce mélange on ajoute encore $\frac{1}{2}$ volume d'eau, la monovalérine se sépare en masse ; 8 à 10 volumes d'eau produisent la même précipitation.

Agitée avec cent fois son volume d'eau, la monovalérine entre en solution, ou plutôt en émulsion.

4. Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elle se décompose à froid en quelques heures, et donne naissance à de l'éther valérique et à de la glycérine.

5. On obtient une valérine en faisant réagir l'acide chlorhydrique gazeux à 100 degrés sur un mélange de glycérine et d'acide valérique.

Le corps ainsi produit renferme de la chlorhydrine.

II. *Divalérine* (*diphocénine*),

$$C^{26}H^{26}O^{12} = 2\,C^{10}H^{10}O^4 + C^6H^8O^6 - 2\,HO.$$

1. La divalérine se prépare en chauffant à 275 degrés un

mélange de glycérine et d'acide valérique étendu d'un peu d'eau.

C'est un liquide neutre, huileux, d'une odeur désagréable d'huile de poisson, d'un goût amer et aromatique.

2. Deux analyses ont fourni :

I.	M. 0,304	CO^2. 0,620	HO. 0,272	C. 55,6	H. 9,9
II.	M. 0,269	CO^2. 0,5445	HO. 0,230	C. 55,2	H. 9,5
			D'où.........	C. 55,4	H. 9,7

La formule exige :

C.... 56,1 H.... 9,4

3. Sa densité est égale à 1,059 à 16 degrés. Refroidie à — 40 degrés, elle se fige, tout en demeurant transparente et demi-molle.

Voici comment elle se comporte relativement à l'eau : 1 volume de divalérine et $\frac{1}{2}$ volume d'eau ne forment pas un mélange limpide; avec 8 à 10 volumes d'eau, il y a production d'une émulsion très-peu stable dont la divalérine se sépare en masse L'addition graduelle d'une grande quantité d'eau n'amène pas la dissolution de ce corps.

4. Traitée par la baryte, elle se décompose et reproduit l'acide valérique. Je n'ai pu séparer exactement la glycérine du valérate de baryte.

5. Mais j'ai isolé la glycérine en traitant à froid la divalérine par l'acide chlorhydrique et l'alcool, réaction qui fournit en même temps de l'éther valérique.

J'ai encore produit l'éther valérique et la glycérine (un peu amère) en chauffant à 100 degrés pendant soixante-trois heures une dissolution de divalérine dans l'alcool.

L'éther valérique se forme même en abandonnant au contact de l'air, à la température ordinaire, un mélange de divalérine et d'alcool; dans ce mélange placé en vase clos, il ne se produit qu'à l'état de traces, même après trois semaines.

ıy-
te-
on
ais

ya-

si-
ur
pa-
no-
ide
ın-
du
le-
du

is,
on

le
ol

,
et

6. L'eau, l'acide acétique et surtout l'acide chlorhydrique aqueux, chauffés à 100 degrés pendant soixante-trois heures avec la divalérine, déterminent la régénération de l'acide valérique : régénération faible avec l'eau, mais très-avancée avec l'acide chlorhydrique.

7. L'ammoniaque change lentement la divalérine en valéramide cristallisée.

8. Les valérines, au contact de l'air, s'acidifient sensiblement au bout de quelques semaines, en prenant l'odeur de l'acide valérique. La mise en liberté de cet acide ne paraît pas due à une oxydation ; car la divalérine et la monovalérine, placées dans une atmosphère d'oxygène humide pendant deux mois et demi, n'en absorbent que des quantités excessivement faibles ; c'est seulement en présence du laiton en limaille que cette absorption commence à devenir notable. Elle monte alors à 2 pour 100 environ du poids des huiles.

III. *Trivalérine* (*Triphocénine*),

$$C^{36}H^{32}O^{12} = 3C^{10}H^{10}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$$

1. La trivalérine s'obtient en chauffant à 220 degrés, pendant huit heures, la divalérine avec huit à dix fois son poids d'acide valérianique.

C'est un liquide neutre, huileux, doué d'une odeur faible et désagréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

2. L'analyse fournit :

M. 0,304 CO^2. 0,686 H. 0,246 C. 61,6 H. 9,0

La formule exige :

C... 62,8 H... 9,3

3. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la trivalérine fournit en deux jours de l'éther valérique et de la glycérine.

IV. *Sur l'identité de la phocénine avec les valérines artificielles.*

1. L'acide valérianique ou phocénique, uni à la glycérine, constitue la phocénine, l'un des principes immédiats des huiles du dauphin. Jusqu'à quel point la phocénine peut-elle être assimilée aux trois corps que je viens de décrire?

2. La phocénine, d'après M. Chevreul (1), est liquide et possède une odeur propre avec une nuance éthérée.

3. Elle est neutre et résoluble en acide phocénique et glycérine. Sa stabilité est bien plus faible que celle des stéarines et des oléines. C'est ce qui résulte des faits suivants : D'une part, il suffit de distiller sa dissolution alcoolique pour déterminer la mise en liberté d'un peu d'acide phocénique; d'autre part, d'après mes observations, la phocénine chauffée à 100 degrés avec l'eau pendant quarante heures s'acidifie légèrement; chauffée dans les mêmes conditions avec l'acide chlorhydrique et l'eau, elle se décompose en acide et glycérine qui reste dans les eaux mères; abandonnée pendant quelques jours à la température ordinaire avec un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, elle fournit de l'éther phocénique. Ces diverses propriétés coïncident avec celles des valérines artificielles.

4. En ce qui concerne la composition, l'identification directe est impossible, car la phocénine n'a pu être séparée

---

(1) *Recherches sur les corps gras*, pages 190, 287, 467. L'huile de dauphin (espèce nouvelle? *Delphinus marginatus*, Duv.; pris à Dieppe) que j'ai étudiée possédait une densité égale à 0,920 et fournissait $\frac{1}{100}$ environ d'acide volatil. Traitée par deux fois son volume d'alcool absolu, elle a cédé à l'alcool une huile qui, soumise à un second traitement par l'alcool, m'a fourni un liquide renfermant $\frac{1}{10}$ de phocénine. La densité de ce liquide était égale à 0,948. Je l'ai employé à quelques expériences que j'indique plus loin.

La phocénine m'a paru se rencontrer également dans une huile provenant de deux espèces de squales (*Mustelus vulgaris*, Cuv.; « Lentillat. »; et *Scymnus nicæensis*, Cuv.). Cette huile nageait à la surface d'un vase plein d'alcool qui renfermait le fœtus et la vésicule ombilicale de ces poissons.

à l'état de pureté absolue des matières grasses neutres qui l'accompagnent dans les huiles de dauphin. Mais les expériences numériques par lesquelles M. Chevreul a établi l'existence et la constitution de la phocénine permettent de la comparer, jusqu'à un certain point, avec les corps qui précèdent.

Pour faire cette comparaison, j'admettrai, au préalable, que les acides gras fixes sont unis, dans chacune des huiles saponifiées, à la même proportion de glycérine que dans les graisses proprement dites (1); c'est par cette voie que l'on peut arriver à connaître le poids de la glycérine unie à l'acide phocénique.

Voici les résultats :

1°. L'huile de marsouin saponifiée a fourni :

82,2 pour 100 d'acides gras fixes,
16,0 » de phocénate de baryte,
14,0 » de glycérine.

D'où l'on déduit que, sur 100 parties, pour

9,6 d'acide phocénique, il y a mise en liberté de
6,4 de glycérine, ou pour
10,0 d'acide phocénique hydraté, de
6,7 de glycérine.

Traitée par l'alcool (2), l'huile de marsouin a fourni successivement :

2°. Une huile n° 1, dans laquelle, sur 100 parties, à

16,7 d'acide phocénique, répondent
7,3 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 d'acide phocénique hydraté,
4,4 de glycérine.

(1) D'après la moyenne de six saponifications de graisses animales, opérées par M. Chevreul, à 95,8 d'acide gras fixe mis en liberté, répondent 8,9 de glycérine.

(2) Cf. Chevreul, *Recherches sur les corps gras*, pages 287 et suivantes.

3°. Une huile n° 2, dans laquelle, sur 100 parties, à

16,1 d'acide phocénique, répondent
7,1 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 d'acide phocénique,
4,4 de glycérine.

4°. Une huile n° 3, dans laquelle, sur 100 parties, à

7,8 d'acide phocénique, répondent
4,0 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 d'acide phocénique,
5,1 de glycérine.

5°. L'huile n° 1, traitée par l'alcool, a fourni un nouveau liquide (phocénine). Ce corps saponifié produit, sur 100 parties, pour

35,9 d'acide phocénique,
9,5 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 d'acide phocénique,
2,7 de glycérine.

6°. L'huile de *Delphinus globiceps*, purifiée, a fourni d'une part des acides gras, et d'autre part de la glycérine et de l'éthal; reportant l'éthal sur les acides gras fixes et l'y supposant dans le même rapport (3 parties d'acide pour 2 d'éthal) que dans la cétine qui se sépare spontanément de cette huile, on trouve, sur 100 parties, pour

20,8 d'acide phocénique,
12,2 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 d'acide phocénique,
5,9 de glycérine.

Ces résultats nous montrent que la phocénine fournit des quantités de glycérine infiniment plus considérables que les combinaisons naturelles formées par les acides gras fixes. Comparons ces quantités à celles que doivent fournir les valérines artificielles.

La monovalérine doit donner, sur 100 parties, pour

57,9 d'acide valérique hydraté,
52,3 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 d'acide valérique,
9,0 de glycérine.

La divalérine doit donner, sur 100 parties, pour

73,4 d'acide valérique,
33,1 de glycérine, c'est-à-dire, pour
10,0 d'acide valérique,
4,5 de glycérine.

La trivalérine doit donner, sur 100 parties, pour

89,0 d'acide valérique,
26,8 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 d'acide valérique,
3,0 de glycérine.

5. Les nombres que fournit l'expérience pour la phocénine sont compris, sensiblement, entre les deux limites relatives aux valérines artificielles. Les propriétés de la phocénine, surtout sa résolution en acide phocénique et glycérine, complètent le rapprochement.

La phocénine peut donc être regardée comme formée par des composés identiques avec les valérines artificielles.

§ 2. — Butyrines.

L'acide butyrique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres : la monobutyrine, la dibutyrine et la tributyrine. Il paraît en outre donner naissance à une combinaison acide.

I. *Monobutyrine*,

$$C^{14}H^{14}O^{8} = C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$$

1. La monobutyrine s'obtient :

1°. En abandonnant à la température ordinaire, pen-

dant trois mois, soit au soleil, soit à la lumière diffuse, un mélange de glycérine et d'acide butyrique. Elle ne se forme ainsi qu'en faible proportion.

2°. En chauffant à 200 degrés, pendant trois heures, l'acide butyrique, en présence d'un excès de glycérine. Cette température ne doit pas être dépassée.

C'est un liquide neutre, huileux, odorant, d'une saveur aromatique et amère, mais sans arrière-goût désagréable. Pour peu qu'il ait le contact de l'air, il ne tarde pas à acquérir une réaction acide, d'ailleurs extrêmement faible.

2. Deux analyses du liquide préparé à 200 degrés, ont fourni :

I.	M. 0,203	CO^2. 0,3795	HO. 0,1635	C. 51,0	H. 8,9
II.	M. 0,2635	CO^2. 0,488	HO. 0,209	C. 50,5	H. 8,8
			D'où...........	C. 50,8	H. 8,9

Une analyse du liquide, préparé à la température ordinaire, a fourni :

M... 0,197 CO^2... 0,374 C... 51,8

La formule exige :

C..... 51,8 H..... 8,6

3. Sa densité est égale à 1,088, à 17 degrés.

Refroidie à — 40 degrés, elle reste liquide et à peu près aussi fluide qu'à la température ordinaire.

Voici comment elle se comporte relativement à l'eau : si à 8 volumes de monobutyrine on ajoute successivement 1, 2, 3 volumes d'eau, l'eau s'y dissout et le tout forme une liqueur limpide. Deux volumes d'eau ajoutés à ce mélange le rendent très-légèrement opalin ; 13 nouveaux volumes d'eau (en tout 18) produisent une émulsion opaque et homogène (1). Cette émulsion est stable, et reste totale,

(1) D'après M. Chevreul, la butyrine naturelle présente vis-à-vis de l'alcool des phénomènes analogues : 120 parties de butyrine et 100 parties d'alcool forment une liqueur limpide; avec 20 parties de butyrine et 100 parties d'alcool, la liqueur est trouble.

même après quelques heures de repos. Si l'on étend successivement d'eau ce mélange opalin, de façon à mettre en présence d'un volume de monobutyrine, 5, puis 32 et même 220 volumes d'eau, la liqueur demeure toujours à l'état d'émulsion totale, stable et opaline; 900 volumes d'eau rendent la transparence à peu près parfaite, sans qu'on puisse cependant affirmer si c'est là une solution véritable.

Ainsi, la monobutyrine peut être mélangée à l'eau et former une émulsion stable dans des proportions quelconques. Cette propriété la caractérise et permet de la distinguer rapidement des autres butyrines. Ces expériences ont été répétées sur des préparations différentes; elles ne réussissent complétement que si la monobutyrine est préparée à une température inférieure, ou tout au plus égale à 200 degrés.

4. Saponifiée par l'eau de baryte, elle se réduit en glycérine et acide butyrique. Ce dernier monte à la moitié environ du poids de la monobutyrine, ce qui correspond à la théorie.

Voici comment cette saponification a été exécutée: J'ai introduit, dans un ballon, de la monobutyrine avec de l'eau de baryte en excès, j'ai fermé le ballon et je l'ai maintenu longtemps à 100 degrés. Puis j'ai saturé très-exactement par l'acide sulfurique la baryte non neutralisée; j'ai filtré, évaporé à sec, et repris par l'alcool absolu froid. Il est resté du butyrate de baryte insoluble, cristallisant en larges écailles. Quant à la glycérine, elle était légèrement salée.

5. Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la monobutyrine se change, à froid, en éther butyrique et glycérine.

6. Une butyrine s'obtient encore en faisant agir à 100 degrés le gaz chlorhydrique ou l'acide sulfurique concentré sur un mélange de glycérine et d'acide butyrique. L'acide phosphorique et l'acide tartrique provoquent également la combinaison.

2°. En chauffant à 200 degrés, pendant quelques heures, l'acide butyrique étendu d'eau avec la glycérine.

3°. En chauffant à 200 degrés, pendant trois heures, un mélange de 1 partie de glycérine et de 4 parties d'acide butyrique (1).

Le premier procédé fournit également, comme je l'ai dit plus haut, la distéarine et la divalérine, corps de la même série. Ces composés semblent se former toutes les fois que l'action de l'acide sur la glycérine est poussée trop loin (275 degrés), ou bien reste incomplète (acides aqueux à 200 degrés, acides gras fixes à 100 degrés).

La dibutyrine est un liquide neutre, huileux, odorant, se mêlant avec l'alcool et l'éther. Exposé à l'air, il prend bientôt une très-légère réaction acide; étendu sur les mains, il rancit très-vite.

2. L'analyse de la dibutyrine a fourni pour ce corps, préparé à 275 degrés:

M. 0,212 $\frac{3}{4}$ CO^2. 0,420 HO. 0,1805 C. 53,8 H. 9,4

La même distillée:

M. 0,3245 CO^2. 0,631 HO. 0,260 C. 53,1 H. 8,9

Une analyse effectuée sur la dibutyrine, préparée à 200 degrés, avec l'acide aqueux, a fourni:

M... 0,233 CO^2... 0,449 C... 52,6

L'analyse de la dibutyrine, préparée par le troisième procédé, fournit: 1°. Pour la partie qui se sépare de la liqueur aqueuse, au moment de la saturation par le carbonate alcalin:

---

autres tubes chauffés ensuite à 275 degrés pendant douze à quinze heures, produisirent de la dibutyrine: la proportion totale de ce corps fournie par les cinq tubes était inférieure à celle de la monobutyrine formée dans le tube unique retiré au commencement de l'expérience.

(1) J'avais d'abord regardé le corps ainsi formé comme distinct de la dibutyrine; mais, d'après ses propriétés et les résultats de saponification, il me paraît devoir y être réuni, malgré la légère divergence des analyses.

M. 0,264 CO^2. 0,524 HO. 0,2075 C. 54,1 H. 8,7

2°. Pour la partie qui reste dissoute dans la liqueur aqueuse et que l'éther en extrait :

M... 0,336 CO^2... 0,6685 C... 54,3

3°. Une autre préparation a donné :

M. 0,276 CO^2. 0,544 HO. 0,226 C. 53,8 H. 9,1

La formule exige :

C..... 52,8 H..... 8,8

3. La densité de la dibutyrine est égale à 1,082 à 17 degrés avant distillation ; à 1,081 à 17 degrés après distillation. Préparée par le troisième procédé, sa densité est de 1,084.

Voici comment l'eau se comporte avec la dibutyrine (premier et troisième procédés) : 1 volume de dibutyrine forme, avec 1 volume d'eau, un mélange limpide; 1 volume d'eau ajouté à ce mélange précipite la dibutyrine qui se rassemble rapidement au fond du vase, surtout si l'on ajoute encore 3 volumes d'eau; 150 à 200 volumes d'eau forment une solution ou une émulsion transparente.

4. Soumise à l'action de la chaleur, elle se volatilise vers 320 degrés sans altération sensible, pourvu qu'on ne pousse pas la distillation jusqu'au bout; sinon, elle commence à s'acidifier et à fournir de l'acroléine.

Refroidie à —40 degrés, elle demeure liquide, mais sa fluidité diminue.

5. Traitée par la baryte, la dibutyrine (préparée soit par le premier, soit par le troisième procédé) se réduit en glycérine (légèrement salée) et acide butyrique. Elle fournit de ce dernier, dans les deux cas, les deux tiers de son poids, ce qui correspond à la théorie.

6. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la dibutyrine se dédouble en quelques heures en éther butyrique et glycérine; chauffée à 100 degrés, pendant quatre-

vingt-huit heures, avec de l'alcool, elle commence à subir le même dédoublement. Il ne se manifeste pas dans le mélange de dibutyrine et d'alcool abandonné pendant trois semaines dans un vase clos, à la température ordinaire; mais il se produit sous l'influence de l'air.

7. Traitée par l'ammoniaque en solution aqueuse, la dibutyrine produit en cinq jours des cristaux de butyramide.

Ces cristaux, purifiés, ont donné à l'analyse les nombres suivants :

M. 0,262 CO^2. 0,529 HO. 0,255 C. 55,1 H. 10,8

La formule

$$C^8 H^9 Az O^2$$

exige :

C..... 55,2 H.... 10,4

8. $1^{gr},2$ de dibutyrine, ayant été chauffés avec 1 gramme d'eau à 220 degrés pendant six heures, se sont décomposés avec mise en liberté des deux tiers environ de leur acide butyrique. L'addition d'une trace d'acide benzoïque, dans une expérience semblable et simultanée, n'a rien changé au phénomène.

Cette action décomposante de l'eau paraît s'exercer dès la température ordinaire. En effet, les butyrines, au contact de l'atmosphère, s'acidifient très-rapidement, légèrement à la vérité. Cette acidification n'est pas due à un phénomène d'oxydation. En effet, la monobutyrine et la dibutyrine, en présence de l'oxygène humide, avec ou sans addition de laiton en limaille ou d'oxyde de plomb, n'absorbent pas de quantités sensibles d'oxygène en deux mois et demi. Il en est de même de l'éther butyrique, composé également susceptible d'une acidification spontanée.

III. *Tributyrine,*

$$C^{30} H^{26} O^{12} = 3 C^8 H^8 O^4 + C^6 H^8 O^6 - 6 HO.$$

1. La tributyrine s'obtient en chauffant à 240 degrés, pendant quatre heures, la dibutyrine avec dix à quinze fois son poids d'acide butyrique.

C'est un liquide neutre, huileux, d'une odeur analogue aux autres butyrines, d'un goût piquant, puis amer. Il est fort soluble dans l'alcool et l'éther, mais insoluble dans l'eau; il m'a paru peu soluble dans l'alcool dilué froid.

2. L'analyse a fourni :

M. 0,220 CO^2. 0,4825 HO. 0,181 C. 59,8 H. 9,1

La formule exige :

C..... 59,6 H..... 8,6

3. La densité de la tributyrine est égale à 1,056 à 8 degrés.

4. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la tributyrine fournit de l'éther butyrique et de la glycérine.

IV. *Sur l'identité de la butyrine naturelle avec les butyrines artificielles.*

1. L'acide butyrique uni à la glycérine constitue l'un des principes immédiats du beurre, la butyrine. Jusqu'à quel point la butyrine naturelle peut-elle être assimilée aux trois corps que je viens de décrire?

2. La butyrine, d'après M. Chevreul (1), est liquide, odorante, fort soluble dans l'alcool.

3. Elle est neutre et résoluble en acides butyrique et glycérine, ce qui est le caractère essentiel. Sa stabilité est aussi faible que celle de la phocénine; il suffit de même de distiller sa dissolution alcoolique pour déterminer la mise en liberté d'un peu d'acide butyrique. On sait d'ailleurs avec quelle rapidité le beurre s'acidifie au contact de l'atmosphère. Ces diverses propriétés coïncident avec celles des butyrines artificielles.

4. En ce qui concerne la composition, de même que pour la phocénine, l'identification directe est impossible. Mais on peut établir jusqu'à un certain point cette com-

(1) *Recherches sur les corps gras*, pages 192, 270.

paraison sur les expériences numériques faites par M. Chevreul pour démontrer l'existence et la constitution de la butyrine.

Les nombres expérimentaux que j'ai indiqués à l'occasion de la phocénine, nombres relatifs au poids de la glycérine unie aux acides gras fixes, me serviront de point de départ pour déterminer le poids de la glycérine unie à l'acide butyrique. Je négligerai d'ailleurs les acides gras volatils autres que l'acide butyrique; la proportion en est trop faible pour entrer ici en ligne de compte.

1°. Le beurre a fourni, sur 100 parties :

88,5 d'acides gras fixes,
5,0 de sels de baryte formés par les acides volatils, ou, pour abréger, de butyrate de baryte,
11,8 de glycérine;

D'où l'on déduit que sur 100 parties, pour

2,85 d'acide butyrique hydraté, il y a mise en liberté de
3,6 de glycérine, ou, pour
10,0 d'acide butyrique, de
12,6 de glycérine.

Traité par l'alcool, ce beurre a donné successivement :

2°. Une huile n° 1, dans laquelle, sur 100 parties, à

5,95 d'acide butyrique, répondent
4,1 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 d'acide butyrique,
6,9 de glycérine.

3°. Une huile n° 2, dans laquelle, sur 100 parties, à

4,9 d'acide butyrique, répondent
3,1 de glycérine; c'est-à-dire, pour
10,0 d'acide butyrique,
6,3 de glycérine.

4°. Dans une autre série d'expériences faites sur la partie liquide du beurre :

Une huile n° 1 (butyrine) a fourni, sur 100 parties,

14,8 d'acide butyrique et

5,0 de glycérine; c'est-à-dire, pour

10,0 d'acide butyrique,

3,4 de glycérine.

5°. Une huile n° 2 a fourni, sur 100 parties,

8,3 d'acide butyrique,

3,3 de glycérine; c'est-à-dire, pour

10,0 d'acide butyrique,

4,0 de glycérine.

6°. Après séparation d'une huile n° 3, le résidu a fourni sur 100 parties,

4,9 d'acide butyrique et

1,6 de glycérine; c'est-à-dire, pour

10,0 d'acide butyrique,

3,1 de glycérine.

Ainsi la butyrine naturelle fournit des quantités relatives de glycérine beaucoup plus fortes que les combinaisons naturelles formées par les acides gras fixes.

D'ailleurs, la monobutyrine doit donner, sur 100 parties,

54,3 d'acide butyrique hydraté et

56,8 de glycérine; c'est-à-dire, pour

10,0 d'acide butyrique,

10,5 de glycérine.

La dibutyrine doit donner, sur 100 parties,

70,4 d'acide butyrique et

36,8 de glycérine; c'est-à-dire, pour

10,0 d'acide butyrique,

5,2 de glycérine.

La tributyrine doit donner, sur 100 parties,

87,3 d'acide butyrique et

30,5 de glycérine; c'est-à-dire, pour

10,0 d'acide butyrique,

3,5 de glycérine.

5. Les nombres que fournit l'expérience pour la butyrine naturelle sont compris à peu près entre les deux limites relatives aux butyrines artificielles. Ses propriétés, et surtout sa résolution en acide butyrique et glycérine, complètent le rapprochement. La butyrine naturelle peut donc être regardée comme formée par des composés identiques avec les butyrines artificielles.

V. *Sur l'existence probable d'une combinaison acide formée par la glycérine et l'acide butyrique.*

1. Dans la préparation des butyrines j'ai souvent observé les phénomènes suivants : après saturation exacte, autant que possible, par le carbonate de potasse très-concentré, du liquide retiré des tubes, ce liquide se sépare nettement en deux couches. Si l'on agite avec une petite quantité d'éther, la couche supérieure forme avec l'éther un mélange stable et susceptible d'être filtré. Si l'on décante ce mélange et si l'on y ajoute de l'éther en grande quantité, il y a aussitôt précipitation d'une couche aqueuse inférieure, et formation d'une couche éthérée supérieure qui renferme la combinaison neutre.

La couche aqueuse précipitée retient une proportion notable de butyrine, et ne la cède à l'éther qu'avec beaucoup de difficulté. Vingt-cinq à trente traitements par l'éther froid sont nécessaires pour enlever complétement cette butyrine.

La butyrine éliminée, j'ai concentré à feu nu la liqueur aqueuse jusqu'à cristallisation. Durant cette opération, exécutée dans une cornue, il ne se dégage pas de vapeurs acides (1).

2. La matière saline ainsi obtenue, fournit, au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, de l'éther butyrique,

---

(1) Si la matière retient de la butyrine, il se dégage, pendant l'évaporation, des vapeurs d'acide butyrique.

de la glycérine et du chlorure de potassium. On sépare par l'alcool absolu ces deux derniers corps.

Dans une expérience de ce genre j'ai obtenu :

0gr,088 de glycérine, et
0gr,133 de chlorure de potassium ; c'est-à-dire,
0gr,084 de potasse.

3. Ces faits, ces nombres, les phénomènes analogues que j'ai observés dans la préparation des acétines et des benzoycines, me paraissent rendre très-probable l'existence d'une combinaison particulière renfermant à la fois de l'acide butyrique, de la glycérine et de la potasse, c'est-à-dire d'un butyroglycérate de potasse.

VI. *Action du suc pancréatique sur la monobutyrine et sur les corps gras neutres.*

Après avoir rapporté les faits que j'ai observés relativement aux butyrines, je crois pouvoir ajouter en appendice quelques expériences relatives à l'action qu'exerce le suc pancréatique sur la monobutyrine et sur les corps gras neutres.

On sait que M. Bernard a découvert que les corps gras naturels deviennent rapidement acides sous l'influence du suc pancréatique. Le beurre particulièrement témoigne de cette acidification, non-seulement par l'action qu'il exerce sur le tournesol, mais aussi par l'odeur caractéristique de l'acide butyrique (1).

Les butyrines que j'ai obtenues jouissent également de cette propriété. D'après M. Bernard, la facilité et la netteté avec lesquelles les butyrines artificielles s'acidifient sous l'influence du suc pancréatique fourniraient un signe spécifique propre à caractériser ce liquide. La monobutyrine pure se prête spécialement à ces expériences en raison de la propriété qu'elle possède de former avec l'eau

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 249, 283.

en toutes proportions des mélanges stables. La diacétine, qui jouit de la même propriété, est également acidifiée avec une grande rapidité (1). La monochlorhydrine, pareillement miscible à l'eau, résiste beaucoup plus, résistance que j'ai remarquée aussi dans ce corps vis-à-vis de l'oxyde de plomb. Ces faits ont été constatés par M. Bernard.

D'après le désir de ce savant, j'ai cherché à isoler les produits (acide et glycérine) du dédoublement des corps gras neutres suivants : monobutyrine et graisse de porc (2), ce dédoublement étant opéré sous l'influence du suc pancréatique.

Voici comment j'ai opéré :

1. A 20 grammes environ de suc pancréatique frais et de bonne qualité, j'ai ajouté quelques décigrammes de monobutyrine et j'ai maintenu le tout à une douce chaleur pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, le liquide était devenu d'un blanc laiteux, et exhalait une très-forte odeur d'acide butyrique.

Je l'ai étendu de son volume d'eau et agité trois fois avec de l'éther pour dissoudre la butyrine non décomposée et l'acide butyrique. Un quatrième traitement n'a extrait que des traces de matière grasse, un cinquième n'en a plus fourni du tout. J'ai ainsi obtenu : (A) une dissolution éthérée des corps gras ; (B) un liquide aqueux débarrassé de corps gras, mais pouvant renfermer de la glycérine.

A. L'éther a été évaporé au bain-marie. Au résidu qu'il a laissé, j'ai ajouté un peu d'eau, et comme ce résidu présentait une réaction acide, je l'ai saturé exactement par une dissolution titrée de baryte. La baryte employée répondait à $0^{gr},106$ d'acide butyrique libre. J'ai agité aussitôt avec de l'éther à plusieurs reprises, pour dissoudre la butyrine, jusqu'à ce qu'un dernier traitement évaporé ne

---

(1) Cette réaction est applicable même à l'éther acétique.

(2) Ce corps ne renferme pas d'acide volatil.

fournit plus aucun résidu. J'ai ainsi obtenu un liquide éthéré (*a*) et un liquide aqueux (*b*).

(*a*). Le liquide éthéré évaporé a fourni seulement quelques centigrammes de *butyrine*. Ce corps avait donc été presque entièrement décomposé par l'action du suc pancréatique.

(*b*). Le liquide aqueux évaporé dans une étuve a fourni du butyrate de baryte cristallisé. Ce sel répond précisément à l'*acide butyrique libre* produit par l'action du suc pancréatique sur la butyrine.

B. Le liquide aqueux dont j'avais séparé les corps gras devait renfermer la glycérine correspondante à l'acide butyrique. J'ai filtré ce liquide, et je l'ai évaporé à sec au bain-marie, en présence d'un excès d'oxyde de plomb. J'ai repris une seule fois le résidu par l'alcool absolu froid. J'ai ainsi obtenu une liqueur alcoolique (*c*) et un résidu insoluble (*d*).

(*c*). La liqueur alcoolique a été étendue d'eau et additionnée d'acide sulfhydrique, lequel a précipité un peu d'oxyde de plomb dissous dans cette liqueur. J'ai évaporé au bain-marie le liquide filtré et j'ai obtenu en quantité notable un sirop d'un goût d'abord sucré, puis légèrement salin, insoluble dans l'éther et déliquescent. Ces caractères, joints à la dissolution de l'oxyde de plomb et à l'origine du produit, s'accordent avec l'existence de la *glycérine*.

(*d*). Le résidu insoluble dans l'alcool absolu a été traité par l'eau. Il lui cède une matière soluble qui renferme des *butyrates*. Ces sels ont été sans doute produits par les matières alcalines que renferme le suc pancréatique. On sait, en effet, que ce suc, à l'état frais, possède une légère réaction alcaline. La production de ces butyrates est un phénomène secondaire et limité; elle n'influe évidemment en rien sur la production de l'acide butyrique libre, mais elle peut concourir dans une certaine mesure à celle de la glycérine.



2. A 15 grammes environ de suc pancréatique frais recueilli sur un chien, j'ai mêlé quelques grammes de graisse de porc récemment préparée et rigoureusement neutre. J'ai maintenu le tout à une douce chaleur pendant vingt-quatre heures. Cela fait, j'ai agité le mélange avec de l'éther froid, décanté et filtré le liquide éthéré.

A. L'éther a dissous ainsi une partie des corps gras qu'il abandonne par l'évaporation. Cette matière grasse est sans action sur la teinture aqueuse de tournesol; mais, si l'on y ajoute un peu d'alcool tiède, la teinture rougit aussitôt. Elle a exigé, pour être ramenée au bleu, dans ces conditions, dix-sept gouttes d'eau de strontiane titrée, quantité équivalante à $0^{gr},055$ environ d'acides gras fixes mis en liberté. Pour isoler le sel ainsi formé, j'ai jeté aussitôt sur un filtre la liqueur et le précipité, et j'ai épuisé à froid par l'eau, l'alcool, puis l'éther.

(*a*). L'éther a dissous une quantité assez forte *de matière grasse neutre* qui se retrouve surtout dans les premières parties du traitement; il a dû, de plus, dissoudre les sels gras à base alcaline, à supposer que le corps gras précédemment isolé en contînt; enfin, il a dû enlever la plus grande partie de l'oléate de strontiane, composé qui m'a paru se trouver en effet dans les derniers traitements.

(*b*). Le précipité ainsi épuisé par l'éther froid et desséché, a été décomposé par l'acide chlorhydrique bouillant. J'ai isolé par là l'acide gras qu'il renfermait, *acide gras cristallin fusible à* 61 *degrés*. Traité de nouveau par l'eau de strontiane et l'éther, puis par l'acide chlorhydrique, cet acide gras conserve le même point de fusion, 61 degrés.

B. Après avoir traité par l'éther le mélange de graisse de porc et de suc pancréatique, j'ai ajouté de l'eau à ce mélange non encore épuisé, j'ai filtré, j'ai coagulé par la chaleur le liquide aqueux, j'ai filtré de nouveau et évaporé

à sec au bain-marie, en présence de l'oxyde de plomb. J'ai repris par l'alcool absolu froid, traité par l'acide sulfhydrique qui colore en noir la liqueur, filtré, évaporé au bain-marie. J'ai ainsi obtenu un dernier résidu déliquescent, d'un goût légèrement sucré, puis salin, d'ailleurs extrêmement faible.

3. Comme contrôle de l'expérience précédente, j'ai soumis simultanément à la même série de traitement 15 grammes environ du même suc pancréatique pris isolément.

A. Par l'éther, il a fourni une trace imperceptible d'un corps, acide seulement vis-à-vis de la teinture de tournesol alcoolisée. Une seule goutte de l'eau de strontiane, employée dans l'expérience précédente (3 gouttes = 2 milligrammes), a ramené fortement au bleu le tournesol ainsi rougi. Ce résultat est bien différent de celui auquel a donné lieu la graisse de porc.

B. Le liquide aqueux a donné finalement, par l'oxyde de plomb et l'alcool absolu, une liqueur que ne troublait pas l'hydrogène sulfuré, puis un très-léger résidu déliquescent et très-salé. Ce résidu m'empêche de conclure avec certitude à l'existence expérimentale de la glycérine dans l'expérience n° 2, malgré la dissolution de l'oxyde de plomb et le goût légèrement sucré du résidu.

4. Pour éprouver encore les résultats précédents, en tant que relatifs à une action spéciale du suc pancréatique, M. Bernard m'a fourni 15 grammes environ de la salive du même animal; j'y ai ajouté quelques centigrammes de monobutyrine, composé fort altérable, comme je l'ai dit plus haut. La salive n'a pas émulsionné la monobutyrine, corps cependant émulsionnable dans l'eau pure. J'ai soumis le mélange à la même série de traitements que dans l'expérience n° 2; j'ai même opéré simultanément.

A. Par l'éther, j'ai obtenu la monobutyrine à peu près

inaltérée, renfermant seulement une trace d'acide sensible au tournesol, mais neutralisé par une seule goutte d'eau de chaux.

B. Le liquide aqueux a fourni finalement, d'une part, un résidu déliquescent presque imperceptible; de l'autre, un peu de butyrates.

En résumé, sous l'influence du suc pancréatique, la monobutyrine a été décomposée presque complétement en acide butyrique et glycérine;

La graisse de porc a été décomposée avec régénération d'un acide gras fixe, fusible à 61 degrés, et probablement de glycérine;

Tandis que la salive n'a pas agi sensiblement sur la monobutyrine.

Ces résultats sont conformes aux faits découverts par M. Bernard.

§ 3. — Acétines.

L'acide acétique, que je crois devoir rapprocher ici des acides gras, forme, avec la glycérine, trois combinaisons neutres, la monacétine, la diacétine et la triacétine.

I. *Monacétine*,

$$C^{10}H^{10}O^{8} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$$

1. La monacétine s'obtient en chauffant à 100 degrés, pendant cent quatorze heures, un mélange de glycérine et d'acide acétique cristallisable. Une acétine se forme également, mais à l'état de traces, à la température ordinaire, au bout de trois mois de contact.

C'est un liquide neutre, d'une odeur légèrement éthérée, se mêlant avec l'éther.

2. Deux analyses ont donné :

I.	M. 0,290	CO^2. 0,489	HO. 0,1985	C. 46,0	H. 7,6
II.	M. 0,253	CO^2. 0,424	HO. 0,168	C. 45,7	H. 7,4
			D'où.........	C. 45.8	H. 7,5

La formule exige :

C..... 44,8 H..... 7,5.

3. Sa densité est égale à 1,20. Elle forme, avec un $\frac{1}{2}$ volume d'eau, un mélange limpide qui se trouble par l'addition de 2 nouveaux volumes d'eau; cependant l'acétine ne se sépare pas. Malgré l'addition d'une grande quantité d'eau, l'émulsion demeure opaline.

4. Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la monacétine fournit de la glycérine et de l'éther acétique.

5. En saturant d'acide chlorhydrique à 100 degrés le mélange d'acide acétique et de glycérine, il se forme, au bout de neuf jours, une acétine mêlée de chlorhydrine.

En distillant un mélange d'acide sulfurique, de glycérine et d'acide acétique, je n'ai pas obtenu d'acétine.

II. *Diacétine*,

$$C^{14}H^{12}O^{10} = 2C^4H^4O^4 + C^6H^8O^6 - 4HO.$$

1. La diacétine s'obtient dans les circonstances les plus variées; presque tous les procédés viennent aboutir à ce composé; on la forme :

1°. En chauffant l'acide acétique cristallisable avec un excès de glycérine à 200 degrés pendant trois heures : c'est la méthode qui donne d'ordinaire les combinaisons de la première série;

2°. En chauffant l'acide acétique cristallisable avec la glycérine à 275 degrés;

3°. En chauffant à 200 degrés avec la glycérine l'acide acétique étendu de son volume d'eau.

Ces deux procédés sont ceux qui ont fourni la divalérine, la dibutyrine et la distéarine.

4°. En chauffant à 200 degrés une partie de glycérine avec 4 à 5 parties d'acide acétique. Ce procédé a fourni la dibutyrine.



La purification de la diacétine présente quelques phénomènes analogues à ceux qui m'ont conduit à admettre comme probable l'existence d'un butyroglycérate de potasse (*voir* § BUTYRINES, V) :

En saturant, après l'ouverture du tube, par du carbonate de potasse, l'acide acétique non combiné, il arrive souvent, la neutralisation étant terminée, que le liquide se sépare en deux couches, toutes deux *liquides* et transparentes. Toutes deux renferment une acétine qu'on peut obtenir soit par la distillation, soit par l'action de l'éther. La couche supérieure peut être concentrée, soit dans le vide, soit à feu nu, jusqu'à consistance sirupeuse. Dans cet état, elle ne laisse cristalliser aucun sel, et cependant elle renferme 22 pour 100 de potasse. Elle supporte, sans distiller, une température supérieure à 300 degrés; elle prend seulement ainsi une odeur de térébenthine épuisée; elle est déliquescente et insoluble dans l'éther, mais soluble dans l'alcool absolu.

Cette séparation en deux couches, après saturation, ne se produit que pour un certain état des liqueurs, état assez difficile à saisir quand il s'agit de l'acide acétique.

La diacétine est un liquide neutre, odorant, d'une saveur piquante, se mêlant avec l'éther, soluble dans la benzine, peu ou point soluble dans le sulfure de carbone. Distillée, elle est tout à fait incolore et conserve sa neutralité.

2. Une analyse de diacétine préparée à 200 degrés, en présence d'un excès de glycérine, a fourni :

M.	0,236	CO^2. 0,4125	HO. 0,154	C. 47,7	H. 7,3

Deux analyses de la même, distillée, ont fourni :

I. M.	0,239	CO^2. 0,4185	HO. 0,156	C. 47,8	H. 7,3
II. M.	0,248	CO^2, 0,434	HO. 0,173	C. 47,7	H. 7,7
			D'où.........	C. 47,7	H. 7,5

Une analyse de diacétine, préparée à 275 degrés, a

fourni :

M. 0,226 CO^2. 0,394 HO. 0,157 C. 47,5 H. 7,7

Une analyse de diacétine, préparée à 200 degrés avec l'acide étendu d'eau, a fourni :

M. 0,288 CO^2. 0,497 HO. 0,200 C. 47,1 H. 7,7

Une analyse de diacétine, préparée à 200 degrés en présence d'un grand excès d'acide, a fourni :

I.	M. 0,240	CO^2. 0,418	HO. 0,161	C. 47,5	H. 7,4
II.	M. 0,324	CO^2. 0,566	HO. 0,202	C. 47,6	H. 6,9
			D'où......	C. 47,5	H. 7,1

La formule exige :

C...... 47,8 H...... 6,8

3. La diacétine distillée possède, à 16°,5, une densité égale à 1,184.

Un autre échantillon, préparé à 275 degrés, et non distillé, présentait, à 13 degrés, une densité de 1,188.

Soumise à l'action ménagée de la chaleur, elle bout et distille à 280 degrés, sans altération.

Refroidie à — 40 degrés, elle prend une consistance pareille à celle de l'huile d'olives sur le point de se figer.

La diacétine forme, avec 1 volume d'eau, un mélange limpide ; 2 nouveaux volumes d'eau déterminent un louche ; 5 volumes rendent la liqueur très-opaline ; 200 volumes produisent une solution ou émulsion transparente.

4. Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, la diacétine forme à froid de l'éther acétique et de la glycérine.

5. Traitée par la baryte, la diacétine fournit de la glycérine sucrée et de l'acétate de baryte, séparables par l'alcool absolu froid. J'ai répété cette opération en déterminant le poids des produits de la saponification. $0^{gr},650$ de diacétine ont été introduits dans un ballon avec un volume



mesuré d'une solution tirée de baryte. Le ballon a été fermé à la lampe et chauffé au bain-marie pendant un temps suffisant. Puis, j'ai rouvert le ballon et déterminé le titre de la solution (1). La quantité de baryte neutralisée par la saponification répondait à 66,4 pour 100 d'acide acétique. La liqueur aqueuse a été évaporée au bain-marie; le résidu repris par l'alcool absolu froid et lavé à plusieurs reprises avec ce liquide; l'alcool évaporé au bain-marie, puis dans le vide jusqu'à ce que le poids ne variât plus, a fourni la glycérine. J'ai pesé ce corps. Comme il renfermait encore des traces d'acétate de baryte, je l'ai incinéré, et j'ai transformé les cendres en sulfate. Le poids de sulfate de baryte trouvé, poids très-faible d'ailleurs, permet de calculer et de déduire celui de l'acétate retenu par la glycérine. J'ai ainsi obtenu 52,4 pour 100 de glycérine.

D'après ces résultats, 100 parties de diacétine fournissent :

Acide acétique......	66,4
Glycérine..........	52,4
	118,8

La formule exige :

Acide acétique......	68,2
Glycérine..........	52,3
	120,5

6. La diacétine, de même que l'acide acétique, devient légèrement acide au contact de l'atmosphère. Ce phéno-

(1) Il est nécessaire de tenir compte de la légère réaction alcaline propre à l'acétate de baryte. Pour cela, dans une quantité d'eau égale à celle employée dans l'expérience précédente, j'ai dissous un poids d'acétate de baryte égal ou à peu près au poids produit dans la saponification, et j'ai déterminé la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour amener la liqueur au même degré de neutralité que la dissolution analogue. Sans cette petite correction, le poids de l'acide acétique serait évalué trop bas.

mène coïncide avec l'oxydation de l'acétine : en deux mois et demi, et dans l'obscurité, elle absorbe 1 pour 100 d'oxygène. En présence du laiton, elle absorbe, ainsi que l'éther acétique, 5 pour 100 d'oxygène dans le même laps de temps.

III. *Triacétine*,

$$C^{18}H^{14}O^{12} = 3\,C^4H^4O^4 + C^6H^8O^6 - 6HO.$$

1. La triacétine s'obtient en chauffant la diacétine à 250 degrés, pendant quatre heures, avec quinze à vingt fois son poids d'acide acétique cristallisable.

C'est un liquide neutre, odorant, d'une saveur piquante et légèrement amère, volatil sans résidu, insoluble dans l'eau, et ne se mêlant pas à ce liquide, fort soluble dans l'alcool dilué.

2. L'analyse a fourni pour une première opération :

M. 0,193 CO^2. 0,355 HO. 0,114 C. 50,2 H. 6,6

Pour une deuxième opération :

M. 0,261 CO^2. 0,476 HO. 0,165 C. 49,6 H. 7,0

La formule exige :

C..... 49,6 H.. .. 6,4

3. La densité de la triacétine est égale à 1,174 à 8 degrés.

4. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la triacétine se change en éther acétique et glycérine.

5. Traitée par la baryte, elle fournit de la glycérine et de l'acétate de baryte.

J'ai pesé les produits de cette saponification opérée exactement de la même manière que celle de la diacétine. Le titre perdu par la baryte répondait en centièmes à :

Acide acétique........	80,6
Le poids de la glycérine à	43,1
	123,7

La formule exige :

Acide acétique.......	82,6
Glycérine...........	42,2
	124,8

IV. *Sur l'acétine naturelle.*

La présence de l'acide acétique parmi les produits de la saponification des corps gras a été signalée par M. Chevreul (1) ; toutefois il n'en a rencontré que des traces. Cet acide a été retrouvé depuis à plusieurs reprises dans l'étude des corps gras. Je citerai seulement, à cet égard, l'analyse de l'huile de foie de morue par M. Jongh (2) : dans l'huile noire ce chimiste trouve, sur 100 parties, 0,12 d'acide acétique et 0,16 d'acide butyrique.

Depuis, M. Schweizer (3) a étudié une huile qui paraît renfermer une proportion notable d'acétine (4), l'huile d'*Evonymus Europœus*.

V. *Sur la formule de la triacétine, de la tristéarine, des corps gras naturels et des combinaisons analogues.*

1. La détermination de la formule des corps gras naturels a reposé jusqu'ici sur les données expérimentales suivantes :

A. Ces corps se résolvent par la saponification en acides gras et glycérine, en fixant les éléments de l'eau.

B. La stéarine naturelle renferme, d'après les analyses de M. Duffy, qui a poussé la purification de ce corps plus loin que personne (5), C = 76,3 ; H = 12,1.

(1) *Recherches sur les corps gras*, page 322.

(2) Rapport annuel présenté le ....1843 par Berzelius; traduction française, pages 383, 386, 387.

(3) *Jahresb. von Liebig*, für 1851, page 444.

(4) Et peut-être de benzoycine.

(5) *Voir* au § Stéarines, IV.

Saponifiée, elle fournit : 1°. D'après sept déterminations faites par M. Chevreul sur les principes solides des graisses, principes dont la constitution se confond avec celle de la stéarine, au point de vue des saponifications :

Acide gras de 94,4 à 96,4. En moyenne 94,9
Glycérine.. de 7,2 à 9,8. En moyenne 8,4

2°. D'après une détermination de M. Lecanu :

Acide gras..... 96,9
Glycérine.... . 8,0

3°. D'après M. Duffy :

Acide gras..... 95,6
Glycérine...... 8,9

C. L'oléine naturelle renferme, d'après M. Chevreul :

C..... 77,9 H..... 11,3

Saponifiée, elle fournit (deux déterminations) :

Acide gras..... 94,5
Glycérine...... 9,4

D. La palmitine naturelle renferme, d'après M. Stenhouse :

C..... 75,6 H. 12,1

Je ne rapporterai pas les analyses de la myristine, de la laurine, etc.; elles n'ont servi de base à aucune théorie particulière, et les conclusions déduites de l'étude des corps précédents ont été étendues jusqu'ici à tous les autres corps gras naturels, sans donner lieu à des difficultés spéciales.

2. Voici quelles sont les formules principales qui ont été proposées pour représenter les données ci-dessus.

A. M. Lecanu propose pour la stéarine la formule

$$C^{70}H^{67}O^{5}, C^{3}H^{3}O^{2};$$

dans laquelle l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base

dans le même rapport que dans les stéarates neutres, d'après la formule de l'acide stéarique alors adoptée (1).

B. MM. Pelouze et Liebig (2) préfèrent la formule

$$C^{68}H^{66}O^{5}, C^{3}H^{3}O^{2}, HO;$$

ils assimilent la stéarine à l'acide sulfoglycérique.

C. M. Stenhouse attribue à la palmitine la formule

$$C^{32}H^{31}O^{3}, C^{3}H^{2}O.$$

Berzelius (3) adopte et généralise cette formule; il désigne le corps uni à l'acide palmitique, $C^{3}H^{2}O$, sous le nom d'oxyde de lipyle, analogue à l'oxyde d'éthyle; de plus, il reconnaît deux classes de corps gras neutres.

La palmitine est le type de la première; la stéarine, qu'il représente par $C^{68}H^{66}O^{5}$, $C^{3}H^{2}O, HO$, le type de la seconde. Ces formules satisfont à la relation entre l'oxygène des deux éléments, acide et base.

D. Depuis, Gmelin (4) a proposé la formule suivante : 4 équivalents d'acide, plus 1 équivalent de glycérine, moins 8 équivalents d'eau.

E. M. Duffy, dans ces derniers temps, a fait la remarque que 1 équivalent de stéarine, en produisant 1 équivalent d'acide, paraît perdre 2 équivalents de carbone (5).

Il pense, de plus, qu'un poids donné d'acide doit renfermer plus d'oxygène et moins d'hydrogène que le poids correspondant du corps gras neutre dont il dérive.

3. Si l'on joint aux diverses formules proposées ci-dessus deux autres aussi simples et aussi probables, et si l'on ramène toutes ces formules à celle que j'ai adoptée pour l'a-

---

(1) Dumas, *Traité de Chimie*, tome V, page 64 (1835).
(2) Liebig, tome II, page 192. Pelouze et Frémy, tome III, page 570.
(3) Berzelius, *Traité de Chimie*, trad. française; t. VI, p. 426, 441 (1848).
(4) *Handb. der Chemie*, tome IV, page 200, et tome V, page 248 (1848).
(5) *Quarterly Journal of the Chemic. Society*, january 1853, p. 307, 308, 309.

cide stéarique, on obtiendra le tableau suivant, dans lequel j'ai calculé la composition centésimale et le poids des produits de saponification correspondants (1) :

(a) $2\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO$
(b) $3\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO$
(c) $4\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 4\,HO$
(d) $4\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO$
(e) $4\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 7\,HO$
(f) $4\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 8\,HO$

Ces formules exigent :

	C.	H.	acide gras	glycérine
(a)	C.. 77,2	H.. 12,2	acide gras 93,7	glycérine 15,2
(b)	C.. 76,8	H.. 12,3	» 95,7	» 10,3
(c)	C.. 75,5	H.. 12,4	» 95,3	» 7,7
(d)	C.. 76,7	H.. 12,4	» 96,8	» 7,9
(e)	C.. 77,3	H.. 12,4	» 97,5	» 8,0
(f)	C.. 77,9	H.. 12,4	» 98,3	» 8,0

La formule (a) répond à la théorie de l'oxyde de lipyle : combinaisons analogues à la palmitine. Elle ne peut s'appliquer à la stéarine, en raison des nombres relatifs aux saponifications.

La formule (d) répond à la théorie de l'oxyde de lipyle : combinaisons analogues à la stéarine. Elle s'accorde avec la formule de la stéarine donnée par M. Lecanu, et cadre assez bien avec les analyses et les saponifications. Aussi avais-je cru tout d'abord devoir la conserver.

La formule (c) s'accorde avec la formule de la stéarine donnée par MM. Pelouze et Liebig, ainsi qu'avec les données expérimentales.

---

(1) Les considérations qui suivent ont été appliquées, pour fixer les idées, à une formule déterminée de l'acide stéarique ; mais elles doivent être regardées comme indépendantes, en général, de toute formule particulière. En effet, entre la proportion d'acide stéarique unie aux bases dans les stéarates et celle qui est combinée à la glycérine dans les stéarines, il existe une relation fixe ; cette relation doit subsister quelle que soit la formule adoptée pour l'acide stéarique.

La formule (*f*) est proposée par Gmelin; mais elle s'éloigne notablement des analyses et même des résultats de saponification.

La formule (*e*) s'en écarte moins. Elle correspond à l'oxyde de tétréthylammonium.

La formule (*b*), celle que j'ai cru devoir adopter définitivement, s'accorde avec les analyses. Elle s'écarte un peu plus des résultats de saponification que les formules (*c*), (*d*), (*e*). On peut voir qu'elle satisfait à la première condition remarquée par M. Duffy. Enfin, elle répond à la triéthylammine.

Ces calculs, et ceux tous semblables que l'on pourrait faire pour l'oléine et pour la palmitine, montrent bien quelles difficultés présente la détermination exacte de la formule des corps gras naturels. Ces difficultés tiennent à deux causes : d'une part, au grand nombre d'équivalents qui peuvent entrer dans le composé; de l'autre, au poids atomique élevé des acides gras.

Ces causes ne subsistent plus si l'on étudie les combinaisons correspondantes aux corps gras naturels, mais produites au moyen de divers acides dont l'équivalent est beaucoup plus faible, la tributyrine, la tribenzoycine, la triacétine par exemple.

4. Voici les données expérimentales fournies par l'étude de ces corps.

La tributyrine renferme :

C.... 59,8 H.... 9,1

La tribenzoycine renferme :

C.... 71,9 H.... 5,4

La triacétine renferme :

C.... 49,9 H.... 6,8

Saponifiée, elle produit, en centièmes :

Acide acétique....	80,6
Glycérine	43,1

5. Or les formules exigent :

Acide butyrique.

(*a*)	$2 C^8 H^8 O^4 + C^6 H^8 O^6 - 6 HO.$	C. 61,7	H. 8,7
(*b*)	$3 C^8 H^8 O^4 + C^6 H^8 O^6 - 6 HO.$	C. 59,6	H. 8,6
(*c*)	$4 C^8 H^8 O^4 + C^6 H^8 O^6 - 4 HO.$	C. 55,9	H. 8,8
(*d*)	$4 C^8 H^8 O^4 + C^6 H^8 O^6 - 6 HO.$	C. 58,5	H. 8,7
(*e*)	$4 C^8 H^8 O^4 + C^6 H^8 O^6 - 7 HO.$	C. 59,7	H. 8,8
(*f*)	$4 C^8 H^8 O^4 + C^6 H^8 O^6 - 8 HO.$	C. 61,2	H. 8,9

Acide benzoïque.

(*a*)	C... 72,4	H.... 5,0
(*b*)	C... 71,3	H.... 5,0
(*c*)	C... 68,4	H.... 5,2
(*d*)	C... 70,7	H.... 5,0
(*e*)	C... 71,9	H.... 4,9
(*f*)	C... 73,2	H.... 4,7

Acide acétique.

(*a*)	C ... 53,2	H.... 6,3
(*b*)	C.... 49,6	H.... 6,4
(*c*)	C.... 44,9	H.... 6,8
(*d*)	C.... 47,5	H.... 6,5
(*e*)	C.... 49,1	H.... 6,3
(*f*)	C.... 50,8	H.... 6,2

D'après les analyses de ces trois corps, les formules (*a*), (*c*), (*d*), (*f*) doivent être rejetées ; mais les formules

(*b*) 3 acide + 1 glycérine — 6 eau (triéthylammine),
(*e*) 4 acide + 1 glycérine — 7 eau (ox. de tétréthylammonium),

répondent à des nombres presque identiques et entre lesquels l'analyse ne pourrait décider que très-difficilement.

Au contraire, la saponification établit entre ces deux

formules une différence tranchée, particulièrement si on l'exécute sur la combinaison acétique, dont l'acide a l'équivalent le plus faible de tous.

En effet, la triacétine de la formule (*b*) doit fournir :

Acide acétique.....	82,6
Glycérine.........	42,2

et la tétracétine de la formule (*e*) :

Acide acétique.....	89,2
Glycérine.........	34,2

L'expérience m'a donné :

Acide acétique.....	80,6
Glycérine.........	43,1

Quelle que soit l'erreur possible dans une saponification, ce résultat m'a semblé décisif. J'ai cru pouvoir étendre la formule que l'on en déduit, à tous les composés glycériques de l'ordre le plus élevé, et admettre dans tous une constitution semblable.

6. On remarquera qu'en réunissant les résultats de l'analyse et ceux de la saponification, on détermine l'équivalent de la triacétine d'une manière rigoureuse et sans tâtonnement. La formule : 3 acide + 1 glycérine — 6 eau, ainsi obtenue sans l'intervention d'aucune hypothèse, se trouve offrir précisément la vérification cherchée jusqu'ici dans les formules de la stéarine : *l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base dans le même rapport que dans les sels neutres*. Si l'on admet dans tous les composés glycériques de l'ordre le plus élevé, une constitution pareille, la formule de la triacétine sera le type de celles des corps gras naturels.

COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC DIVERS ACIDES ORGANIQUES.

J'ai uni la glycérine avec les acides benzoïque, sébacique et camphorique, par la seule action du temps et de la cha-

leur. Les combinaisons que je vais décrire s'obtiennent et se purifient, comme celle des acides gras volatils, par le carbonate de potasse, la potasse, l'éther, le noir animal et la dessiccation dans le vide chaud.

§ 1. — BENZOYCINES.

J'ai préparé avec l'acide benzoïque deux combinaisons neutres, la monobenzoycine et la tribenzoycine.

I. *Monobenzoycine,*

$$C^{20}H^{12}O^{8} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,HO.$$

1. La monobenzoycine s'obtient en chauffant la glycérine avec l'acide benzoïque, soit entre 120 et 150 degrés, pendant quarante-quatre heures, en présence d'un excès d'acide, soit vers 200 degrés avec un excès de glycérine, soit à 275 degrés pendant quinze à vingt heures.

A 100 degrés, après cent quatorze heures de réaction, on en obtient seulement quelques gouttes. A la température ordinaire, en trois mois, il s'en forme des traces.

C'est une huile neutre, blonde, très-visqueuse, inoxydable ou à peu près, d'un goût amer et aromatique, douée, surtout à chaud, d'une légère odeur balsamique, extrêmement soluble dans l'éther, dans la benzine et dans l'alcool, peu ou point soluble dans le sulfure de carbone.

Durant sa préparation se produisent des phénomènes analogues à ceux que j'ai signalés à l'occasion des butyrines (V) et des acétines. Constamment, après l'extraction de la monobenzoycine, le liquide demeure séparé en deux couches, toutes deux insolubles dans l'éther.

La couche supérieure, exposée dans le vide pendant plusieurs jours, a fourni des indices de cristallisation. Elle s'émulsionne avec l'eau. Chauffée, elle fournit en abondance des cendres alcalines.

2. Une analyse de monobenzoycine, préparée à 150 de-

grés, en présence d'un excès d'acide, a fourni :

M. 0,298 ¼ CO^2. 0,6555 HO. 0,163 C. 59,8 H. 6,1

Une analyse de matière, préparée à 200 degrés, en présence d'un excès de glycérine, a fourni :

M. 0,361 CO^2. 0,807 HO. 0,184 C. 61,0 H. 5,7

Une analyse de matière, préparée à 275 degrés, a fourni :

M. 0,2275 CO^2. 0,516 HO. 0,128 C. 61,9 H. 6,2

Une autre préparation à 275 degrés, a fourni :

M. 0,2435 CO^2. 0,551 HO. 0,148 C. 61,7 H. 6,7

La formule exige :

C... 61,2 H... 6,1

3. La densité de la monobenzoycine est égale à 1,228 à 16°,5.

Refroidie à — 40 degrés, elle forme une masse transparente presque solide, résineuse et susceptible de s'étirer en longs fils.

Soumise à l'action de la chaleur, elle commence à bouillir à 320 degrés en se décomposant, et fournit de l'acroléine et de l'acide benzoïque en abondance. Il se développe en même temps une odeur agréable, analogue à celle qui se produit dans la distillation de l'huile de ricin.

4. Traitée par la potasse à chaud, elle reproduit l'acide benzoïque.

5. Traitée à froid par l'alcool et par l'acide chlorhydrique, elle se change en glycérine et éther benzoïque. Ce dédoublement a lieu, même en chauffant à 100 degrés, pendant quatre-vingt-huit heures, une dissolution de monobenzoycine dans l'alcool. Une dissolution de même nature, abandonnée simplement à l'air libre, prend l'odeur de l'éther benzoïque; mais, conservée dans un vase clos, elle ne subit aucune altération.

6. La monobenzoycine traitée par l'ammoniaque se change en benzamide cristallisée. Ces cristaux, purifiés, ont fourni à l'analyse :

M. 0,292 CO^2. 0,751 HO. 0,163 C. 70,1 H. 6,2

M. 0,1505 AzH^3 équiv. à $\frac{55}{205}$ $0^{gr},213$ SO^3,HO ; $Az = 1,09$

La formule

$$C^{14}H^7AzO^2$$

exige :

C.... 69,4 H.... 5,8 Az.... 11,6

7. Je viens de parler de la décomposition de la monobenzoycine par l'alcool. Cette décomposition peut être renversée en changeant les conditions de masse relative. Ainsi, l'éther benzoïque chauffé à 100 degrés, pendant cent deux heures, avec l'acide chlorhydrique et la glycérine, subit une double décomposition partielle. Si l'on évapore alors cet éther, il laisse un résidu fixe qui, traité par la chaux et par l'éther, fournit une substance neutre : cette substance neutre, reprise par l'alcool et l'acide chlorhydrique, se décompose en régénérant de la glycérine et de l'éther benzoïque.

L'éther benzoïque, chauffé à 100 degrés, pendant cent deux heures, avec de la glycérine seulement, commence à subir la même décomposition. Évaporé, il laisse un résidu, très-faible d'ailleurs, mais soluble dans l'éther, et reproduisant de la glycérine par l'action de l'alcool et de l'acide chlorhydrique.

8. Rappelons enfin qu'une benzoycine se produit en abondance par l'action du gaz chlorhydrique à 100 degrés. Le corps ainsi obtenu renferme de la chlorhydrine.

9. La monobenzoycine, en trois mois et demi, n'absorbe pas de quantité sensible d'oxygène, non plus que l'éther benzoïque. Au contact de l'air, elle devient acide à la longue.

II. *Tribenzoycine*,

$$C^{48}H^{20}O^{12} = 3\,C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO.$$

1. La tribenzoycine s'obtient en chauffant la monobenzoycine à 250 degrés, pendant quatre heures, avec dix à quinze fois son poids d'acide benzoïque.

La matière extraite à la manière ordinaire, après l'évaporation de l'éther au bain-marie, se présente comme une substance résineuse presque solide. On la redissout dans l'éther, on la traite par le noir animal et on place la dissolution sous la machine pneumatique. On obtient ainsi des petits cristaux assemblés en houppes veloutées. On les redissout dans l'éther après compression, et l'on abandonne le tout à l'évaporation spontanée dans un flacon fermé seulement par une feuille de papier. Il se forme par là de belles aiguilles blanches, plus volumineuses que les cristaux formés par toute autre combinaison glycérique. Ces aiguilles sont neutres, grasses au toucher, assez fusibles.

2. Soumises à l'analyse, elles donnent :

M. 0,252 CO^2. 0,6645 HO. 0,123 C. 71,9 H. 5,4

La formule exige :

C..... 71,3 H..... 5,0

3. Traitées par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elles donnent naissance à de l'éther benzoïque.

§ 2. — Sébine,

$$C^{32}H^{30}O^{16} = C^{20}H^{18}O^{8} + 2\,C^{6}H^{8}O^{6} - 4\,HO.$$

1. L'acide sébacique (1) produit avec la glycérine, à 200 degrés, une combinaison. La sébine est un corps neutre, cristallisé. Elle ne se forme qu'en très-petite quantité.

---

(1) Cet acide m'a été obligeamment donné de la part de M. Bouis, qui l'extrait, comme on sait, en abondance, de l'huile de ricin.

2. L'analyse a fourni :

M. 0,207 CO^2. 0,3995 HO. 0,179 C. 52,7 H. 9,6

La formule exige :

C.... 54,8 H.... 8,5

Ces nombres sont un peu divergents ; peut-être l'acide employé n'était-il pas absolument pur.

3. Soumise à l'action de la chaleur, la sébine fournit de l'acroléine.

4. Traitée par l'oxyde de plomb, elle se résout en acide sébacique et glycérine.

5. L'alcool mêlé d'acide chlorhydrique la décompose à froid en éther sébique et glycérine.

6. Une sébine s'obtient également, et en grande abondance, par l'action du gaz chlorhydrique à 100 degrés ; le corps ainsi obtenu est liquide et mêlé de chlorhydrine.

Fortement desséché à 120 degrés, et abandonné à lui-même pendant quelques jours, il finit par cristalliser partiellement. Refroidi à—40 degrés, il se solidifie en totalité.

§ 3. — Camphorine.

L'acide camphorique forme à 200 degrés une combinaison neutre, visqueuse comme de la térébenthine épaissie, soluble dans l'éther, résoluble par l'oxyde de plomb en acide et glycérine. Elle ne se produit qu'en faible proportion.

§ 4. — Action de l'acide formique et de l'acide oxalique sur la glycérine.

1. Je n'ai pu réussir à unir l'acide formique monohydraté avec la glycérine, du moins en proportion suffisante pour l'étude. A 180 degrés, au bout d'une dizaine d'heures de contact, la combinaison est presque nulle. Vers 200 à 220 degrés, les tubes, malgré leur grande résistance, ont

deux fois fait explosion, peut-être à cause d'un dégagement gazeux dû à la décomposition des matière réagissantes.

2. L'acide oxalique, chauffé à 100 degrés avec la glycérine, donne lieu à des phénomènes assez curieux : un dégagement d'acide carbonique pur se produit avec lenteur et régularité. En quatre heures, j'ai obtenu un litre de ce gaz avec une dizaine de grammes d'acide oxalique. Au bout de vingt-sept heures, en présence d'un excès de glycérine, la décomposition semble complète, et la liqueur étendue d'eau ne précipite plus le chlorure de calcium. En présence d'un excès d'acide oxalique, la décomposition finit par s'arrêter, et l'acide non décomposé cristallise en grande partie par refroidissement; il précipite toujours le chlorure de calcium.

Dans le premier cas, comme dans le second, la liqueur neutralisée ne paraît renfermer que des traces insensibles de combinaison neutre, soluble dans l'éther.

Le dégagement de l'acide carbonique est accompagné par la formation de l'acide formique, au moins dans le second cas. En effet, la liqueur exhale l'odeur de cet acide; traitée par l'oxyde de plomb, elle fournit en grande quantité un sel de plomb presque insoluble à froid, mais cristallisable dans l'eau bouillante, double propriété qui permet de l'isoler et de le purifier. Ce sel, traité par l'acide sulfurique et l'alcool, développe l'odeur de l'éther formique; traité par l'acide sulfurique à 100 degrés, il développe lentement un gaz qui brûle comme l'oxyde de carbone. Enfin, distillé avec de l'acide tartrique, il fournit un acide volatil, lequel réduit, après neutralisation, les sels d'argent et de mercure.

Ces diverses propriétés caractérisent l'acide formique.

Ainsi, la glycérine dédouble nettement l'acide oxalique en acide carbonique et acide formique, sans former elle-même de combinaison neutre

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

Cette curieuse réaction s'accorde avec la production fréquemment observée de l'acide formique aux dépens de l'acide oxalique; mais je ne crois pas que ce phénomène ait jamais présenté aussi nettement le caractère pur et simple d'un dédoublement.

COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC LES ACIDES MINÉRAUX.

§ 1. — CHLORHYDRINES.

L'acide chlorhydrique s'unit à la glycérine en deux proportions distinctes, et donne ainsi naissance à deux composés neutres, la monochlorhydrine et la dichlorhydrine. J'y joindrai l'étude d'un corps analogue, obtenu dans des circonstances particulières, l'épichlorhydrine; et celle des combinaisons formées entre la glycérine et les acides avec le concours du gaz chlorhydrique.

I. *Monochlorhydrine*,

$$C^6H^7ClO^4 = HCl + C^6H^8O^6 - 2HO.$$

1. La monochlorhydrine, ou plus simplement la chlorhydrine, s'obtient en saturant d'acide chlorhydrique gazeux la glycérine, légèrement chauffée et maintenant la dissolution à 100 degrés, pendant trente-six heures. Sans cette précaution, on n'obtient que des traces de produit. La dissolution est alors saturée par le carbonate de soude et agitée avec de l'éther, puis celui-ci évaporé. Le résidu de cette opération, soumis à la distillation, fournit à 227 degrés (point fixe) la chlorhydrine. Elle doit être traitée encore une fois par la chaux et l'éther. Une chlorhydrine paraît se produire également, mais en très-petite quantité, en distillant lentement la glycérine dans un courant de gaz chlorhydrique.

C'est une huile neutre, d'une odeur fraîche et éthérée, d'un goût sucré, puis piquant, se mêlant à l'eau et à l'éther. Elle ne précipite pas le nitrate d'argent, au moins

immédiatement. Elle brûle avec une flamme blanche, bordée de vert, en mettant à nu de l'acide chlorhydrique.

2. L'analyse fournit :

M.... 0,2155	CO^2.... 0,260	HO... 0,132
M.... 0,212	Ag Cl... 0,264	

d'où :

C.... 32,9	H.... 6,8	Cl.... 30,8

La formule exige:

C.... 32,6	H.... 6,3	Cl.... 32,1

3. La densité de la chlorhydrine est égale à 1,31. Elle se mêle avec son volume d'eau. Avec 8 ou 10 volumes d'eau, elle forme une émulsion très-stable, même au bout d'un mois de repos.

Refroidie à — 35 degrés, elle conserve toute sa fluidité. Son point d'ébullition est situé à 227 degrés (1).

4. L'oxyde de plomb la saponifie lentement et avec peine; il fournit des quantités de glycérine (sucrée) et d'acide chlorhydrique à peu près proportionnelles aux équivalents de ces deux corps. Cette résistance à l'oxyde de plomb rapproche la chlorhydrine de l'oléine et la distingue des combinaisons acétique, butyrique, etc., de la glycérine.

On sait que les éthers chlorhydriques présentent une résistance analogue à l'action des alcalis.

II. *Dichlorhydrine*,

$$C^6H^6Cl^2O^2 = 2HCl + C^6H^8O^6 - 4HO.$$

1. La dichlorhydrine s'obtient en dissolvant la glycérine dans douze à quinze fois son poids d'acide chlorhydrique fumant et maintenant à 100 degrés pendant quatre-vingt-une heures cette dissolution. Cela fait, on sature par le car-

(1) Toutes les températures indiquées dans ce Mémoire ont subi la correction relative à la partie du thermomètre qui ne plonge pas dans la vapeur.

bonate de potasse, on agite avec de l'éther et l'on évapore celui-ci d'abord au bain-marie, puis dans le vide. Le liquide ainsi obtenu est de la dichlorhydrine à peu près pure. Distillé, il commence à bouillir à 178 degrés, et cette température demeure fixe pendant presque toute la distillation.

La dichlorhydrine se forme également, mais en petite quantité, dans la préparation de la monochlorhydrine; elle se trouve alors dans les premiers produits distillés.

C'est une huile neutre, d'une odeur éthérée très-prononcée; elle se mêle à l'éther, mais elle ne forme pas avec l'eau d'émulsion stable. Elle brûle avec une flamme blanche bordée de vert en mettant à nu de l'acide chlorhydrique.

2. L'analyse a fourni :

I.	M.	0,234 $\frac{1}{4}$	CO^2.	0,2365	HO.	0,111	C.	27,5	H.	5,3
II.	M.	0,2445	CO^2.	0,248	HO.	0,102	C.	27,7	H.	4,6

M... 0,270 AgCl... 0,584

d'où :

C.... 27,6 H.... 5,0 Cl. 53,7

La formule exige :

C.... 27,9 H.... 4,7 Cl. 54,6

3. La densité de la dichlorhydrine est égale à 1,37. Son point d'ébullition est situé à 178 degrés.

Refroidie à — 35 degrés, elle conserve toute sa fluidité.

4. Traitée par la potasse, elle ne tarde pas, même à froid, à déposer des cristaux de chlorure de potassium. Après une réaction suffisamment prolongée à 100 degrés en vase clos, la liqueur ne contient plus de substance soluble dans l'éther; elle renferme des chlorures en abondance; évaporée après addition d'acide chlorhydrique, elle forme un résidu sirupeux, lequel, traité successivement par l'alcool absolu et par l'oxyde d'argent, donne de la glycérine.

III. *Sur l'épichlorhydrine.*

1. Ce corps se prépare par deux procédés différents :

1°. J'ai rempli de gaz chlorhydrique sec plusieurs ballons de trois litres ; dans chacun de ces ballons j'ai introduit 1 gramme environ de dichlorhydrine ; j'ai fermé à la lampe leur col, préalablement effilé, et je les ai maintenus à 100 degrés pendant soixante-douze heures. Cela fait, j'ai neutralisé l'acide par la potasse, et j'ai distillé. Avec les premières portions d'eau, se volatilise une huile limpide, plus pesante que l'eau, possédant une odeur éthérée toute semblable à celle de l'éther chlorhydrique, mais plus persistante. Sa densité paraît comprise entre 1,2 et 1,3.

2°. Ayant dissous la dichlorhydrine dans quinze à vingt fois son poids d'acide chlorhydrique fumant et maintenu la dissolution à 100 degrés pendant quinze heures, j'ai neutralisé par la chaux et distillé. J'ai ainsi obtenu une huile toute semblable à la précédente par son odeur et ses propriétés. Ce liquide distillait entre 120 et 130 degrés.

2. L'épichlorhydrine préparée par le deuxième procédé a présenté la composition suivante :

I.	M. 0,322	CO^2. 0,422	HO. 0,176	C. 35,8	H. 6,1
II.	M. 0,207	CO^2. 0,279	HO. 0,117	C. 36,7	H. 6,3

M.... 0,207 AgCl.... 0,325

d'où :

C.... 36,2 H.... 6,2 Cl.... 38,9

Par le premier procédé :

M. 0,242 CO^2. 0,338 HO. 0,118. C. 38,1 H. 5,4.

3. Traité par la potasse à 100 degrés, ce corps (préparé par le deuxième procédé) s'est décomposé. La liqueur alcaline renfermait beaucoup de chlorures : soumise à l'ébullition, elle n'a pas dégagé de vapeurs inflammables ; elle ne cédait rien à l'éther. Traitée successivement par l'acide

chlorhydrique, puis par l'alcool absolu, elle a fourni en quantité une matière sirupeuse, presque fixe, déliquescente, semblable ou identique à la glycérine.

4. Les analyses et les propriétés de l'épichlorhydrine ne conduisent pas avec certitude à une formule définie. Cependant j'indiquerai celle dont ces nombres s'écartent le moins; c'est la suivante :

$$C^6H^5ClO^2 = \begin{cases} C^6H^6Cl^2O^2 - HCl \\ C^6H^7ClO^4 - 2HO \\ C^6H^8O^6 + HCl - 4HO. \end{cases}$$

Elle exige :

C.... 38,9 H.... 5,4 Cl.... 38,3

Elle s'accorde d'ailleurs avec les résultats de l'action de la potasse, ainsi qu'avec le point d'ébullition si peu élevé de la matière (1).

IV. *Sur les combinaisons entre la glycérine et les acides formés avec le concours de l'acide chlorhydrique.*

Les combinaisons glycériques préparées par l'action auxiliaire de l'acide chlorhydrique s'obtiennent plus facilement et en plus grande quantité que par voie directe. Mais alors elles renferment toutes de la chlorhydrine intimement unie et pour ainsi dire alliée et inséparable. Des traces de corps analogues se produisent également par l'action à 100 degrés de l'acide chlorhydrique concentré sur les matières grasses neutres. Cette union intime de la chlorhydrine avec les autres corps gras neutres ne doit pas nous surprendre; car des alliages de même nature, formés par divers principes immédiats, existent presque toujours dans les corps gras naturels.

(1) La soustraction de 2 équivalents d'eau abaisse souvent le point d'ébullition de 110 degrés environ (Cf. GMELIN, *Handb. der Chemie*, tome IV, page 53) (1848). Or, la chlorhydrine $C^6H^7ClO^4$ bout à 227 degrés, et l'épichlorhydrine vers 120 ou 130 degrés.

J'ai pensé que la chlorhydrine ainsi retenue pouvait se trouver à l'état non de simple mélange, mais de combinaison véritable. Cette conjecture, déjà appliquée aux corps gras naturels, notamment par MM. Pelouze et Boudet (*voyez* § PALMITINES, IV, note), m'a engagé à examiner de plus près les combinaisons obtenues par l'intermédiaire de l'acide chlorhydrique.

Voici à quels résultats m'a conduit l'étude de ces corps :

Ces corps se préparent en saturant d'acide chlorhydrique gazeux le mélange de glycérine et d'acide maintenu à 100 degrés pendant plusieurs heures. Après un repos de quelques jours ou même de quelques semaines, on sature par du carbonate de soude. La combinaison se sépare en couche huileuse. Elle est en général tout à fait insoluble dans l'eau et plus dense que ce liquide; formée par un acide volatil, elle possède une odeur éthérée très-prononcée.

1. La combinaison benzoïque est neutre et liquide; elle renferme :

I.	M. 0,239	CO^2. 0,491	HO. 0,111	C. 56,0	H. 5,2
II.	M. 0,211	CO^2. 0,440	HO. 0,106	C. 56,8	H. 5,6

M...... 0,2845 AgCl..... 0,1955

d'où :

C..... 56,4 H.... 5,4 Cl... 17,0

Refroidie à — 40 degrés, elle se solidifie, mais elle redevient liquide dès que la température s'élève.

Traitée par la potasse, elle reproduit de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzoïque.

Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elle forme de l'éther benzoïque et de la glycérine.

L'action prolongée de l'oxyde d'argent à 100 degrés n'en élimine pas la chlorhydrine.

Si on la chauffe pendant quatre heures à 240 degrés avec l'acide margarique, ce dernier paraît entrer dans la combinaison neutre.

Les nombres obtenus conduisent à la formule

$$C^{20} H^{11} ClO^{6} = C^{14} H^{6} O^{4} + HCl + C^{6} H^{8} O^{6} - 4 HO.$$

Cette formule (*benzochlorhydrine*) exige :

C.... 56,1 H.... 5,1 Cl.... 16,6

2. La combinaison acétique est neutre et liquide et même assez fluide. Elle renferme :

M...	0,250	CO^2...	0,292	HO...	0,118
M...	0,283	AgCl..	0,459		

d'où :

C.... 31,9 H.... 5,2 Cl.... 40,0

Elle reste liquide à — 40 degrés, mais se solidifie à — 78 degrés en une masse transparente. Elle est presque insoluble dans l'eau; son odeur est très-prononcée et rappelle celle de l'éther acétique (1).

Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elle se résout en glycérine et éther acétique. L'oxyde d'argent n'en élimine pas à 100 degrés la chlorhydrine.

Elle bout entre 180 et 210 degrés; par des distillations fractionnées on isole une substance volatile d'une façon régulière vers 180 degrés et qui paraît être de la dichlorhydrine, car elle renferme

M. 0,416 CO^2. 0,4325 HO. 0,190 C. 28,4 H. 5,1

Le reste bout de 190 à 230 degrés sans présenter de point fixe.

---

(1) Malgré son odeur vive et son point d'ébullition peu élevé, cette acétine n'est pas sensiblement volatile à la température ordinaire, car une goutte de ce corps abandonnée dans un flacon ouvert pendant cinq mois n'a pas sensiblement diminué. Cette absence de volatilité contraste avec la facile sublimation du camphre et de la naphtaline, qui présentent à peu près le même point d'ébullition.

Cette combinaison est donc un mélange; mais elle n'est pas formée simplement par un mélange d'acétines pures et de chlorhydrines pures; son odeur propre et les limites entre lesquelles elle distille entièrement, s'opposent à ce qu'on puisse y admettre la présence d'une acétine pure à l'état libre.

D'après ces faits, ces analyses et l'analogie de ce corps avec la combinaison benzoïque, on pourrait le représenter par un mélange de dichlorhydrine :

C..... 27,9 H..... 4,7 Cl..... 54,6

et d'un composé spécial, l'*acétochlorhydrine* ($C^{10}H^{9}ClO^{6}$) :

C..... 39,4 H..... 5,9 Cl..... 23,3

Cette hypothèse représente assez fidèlement les analyses.

3. La combinaison butyrique est neutre, assez fluide, douée d'une odeur éthérée très-prononcée. Elle renferme :

M... 0,222 CO^2... 0,363 HO... 0,136

M..... 0,1575 AgCl... 0,1775

d'où :

C ... 44,6 H.... 6,8 Cl.... 27,9

Elle ne forme pas d'émulsion avec l'eau. Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elle se résout en glycérine et éther butyrique.

Elle bout entièrement entre 220 et 260 degrés sans présenter de point fixe.

L'odeur prononcée de ce corps et sa volatilité paraissent en exclure la présence d'une butyrine pure à l'état de simple mélange.

L'analyse et les propriétés peuvent se représenter au moyen d'un mélange de deux corps hypothétiques, la *butyrochlorhydrine* ($C^{14}H^{13}ClO^{6}$) :

C.... 46,6 H.... 7,2 Cl... 19,7

et la *butyrodichlorhydrine* ($C^{14}H^{12}Cl^2O^4$) :

C.... 42,2 H.... 6,0 Cl... 35,7

4. La combinaison valérique est neutre, liquide à — 40 degrés, solide à — 78 degrés, douée d'une odeur éthérée, résoluble par l'alcool et l'acide chlorhydrique en glycérine et éther valérique.

Elle renferme, après une dessiccation prolongée à 120 degrés :

I.	M. 0,215	CO^2. 0,3685	HO. 0,142	C. 46,8	H. 7,4
II.	M. 0,2635	CO^2. 0,458	HO. 0,1555	C. 47,4	H. 6,6

M..... 0,2025 AgCl... 0,235

d'où :

C..... 47,1 H..... 7,0 Cl.... 28,7

Ces nombres se rapprochent d'une *valérodichlorhydrine*, $C^{16}H^{14}Cl^2O^4$ (C=45,1 ; H=6,6 ; Cl=33,3) mélangée avec une petite quantité d'un autre corps.

5. La combinaison stéarique est cristallisée. Après plusieurs dissolutions dans l'éther, elle fond à 28 degrés et renferme :

M.... 0,268 CO^2... 0,639 HO... 0,286

M.... 0,1665 AgCl.... 0,075

d'où :

C.... 65,0 H.... 11,9 Cl.... 11,1

Ces nombres se rapprochent d'une *stéarochlorhydrine*, $C^{42}H^{41}ClO^6$, (C=64,6 ; H=10,5 ; Cl=9,1) impure.

6. Des combinaisons de même genre paraissent se produire quand on fait intervenir les acides sulfurique, phosphorique, tartrique, pour provoquer la combinaison de la glycérine avec les acides butyrique et oléique. Les composés obtenus renferment le plus souvent, à l'état neutre, une portion de l'acide auxiliaire, comme la saponification le démontre.

C'est également dans cette classe de corps que paraissent devoir se ranger la combinaison entre l'acide sulfurique et l'oléine signalée par M. Fremy (1) et l'acide oléophosphorique, l'une des matières grasses du cerveau, matière qu'il a montrée être résoluble en acide oléique, acide phosphorique et glycérine (2).

7. Tous ces faits semblent indiquer l'existence de combinaisons spéciales dans lesquelles plusieurs acides différents concourent à saturer un seul équivalent de glycérine, de la même manière que plusieurs équivalents d'un même acide.

Combinaison de la glycérine avec l'alcool.

D'après les expériences de M. Williamson (3), l'alcool peut s'unir à l'esprit-de-bois et à l'huile de pommes de terre, de la même manière qu'il s'unit aux acides; il donne ainsi naissance à une série particulière de combinaisons éthérées.

J'ai réussi à obtenir une combinaison analogue entre la glycérine et l'alcool.

§ 1. — Diéthyline.

$$C^{14}H^{16}O^{6} \left\{ \begin{array}{l} = 2C^{4}H^{5}Br + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HBr \\ = 2C^{4}H^{6}O^{2} + C^{6}H^{8}O^{6} - 4HO. \end{array} \right.$$

1. La diéthyline se prépare en chauffant à 100 degrés pendant quatre-vingts heures de la glycérine, de l'éther bromhydrique et de la potasse en excès. Dans le tube se trouvent, après la réaction, deux couches liquides. La couche inférieure renferme de la glycérine et du bromure de potassium en partie cristallisé; la couche supérieure est un mélange d'éther bromhydrique non décomposé et de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXV, page 113.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome II, page 463.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XL, page 99.

diéthyline. Si l'on distille cette couche, l'éther bromhydrique se sépare à 40 degrés, et la température s'élève presque aussitôt à 191 degrés, point auquel elle se fixe.

On obtient ainsi une huile limpide et incolore, assez mobile, douée d'une odeur éthérée légère avec une nuance poivrée.

2. L'analyse a donné :

Produit préparé en présence d'un grand excès d'éther bromhydrique,

M. 0,2125 CO^2. 0,433 HO. 0,206 C. 55,6 H. 10,8

Autre préparation en présence d'un excès de glycérine,

M. 0,198 CO^2. 0,406 HO. 0,192 C. 55,9 H. 10,7

Produit préparé en présence d'un excès de glycérine,

M. 0,261 $\frac{3}{4}$ CO^2 0,541 HO. 0,254 C. 56,4 H. 10,8

La formule exige :

C..... 56,7 H.... 10,8

3. La densité de la diéthyline est égale à 0,92. Elle bout à 191 degrés.

Refroidie à — 40 degrés, sa fluidité n'est pas modifiée. Elle est peu ou point soluble dans l'eau.

4. Chauffée avec de la chaux pure dans un tube fermé par un bout avec la précaution de faire retomber le liquide sur la chaux incandescente, elle dégage une forte odeur d'acroléine. La chaux, après cette opération, ne renferme pas de brome.

5. Distillée avec un mélange de 1 partie d'acide sulfurique et de 8 parties d'acide butyrique, la diéthyline produit de l'éther butyrique.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Après avoir exposé les faits relatifs à l'histoire individuelle des combinaisons glycériques artificielles, je crois

devoir résumer ici les conditions dans lesquelles elles se forment, ainsi que leurs réactions et leurs propriétés générales. J'y joindrai quelques détails sur la constitution des séries dans lesquelles leurs formules m'ont paru se classer.

§ 1. — *Sur la formation des combinaisons glycériques artificielles.*

1. Tous ces corps s'obtiennent par l'union directe de leurs deux principes immédiats : acide et glycérine. Cette union s'accomplit sous l'influence d'un contact prolongé en vases clos, avec le concours d'une température plus ou moins élevée. Les éléments de l'eau se séparent simultanément.

Un grand nombre se produisent déjà à la température ordinaire, mais en très-petite quantité.

A 200 degrés, en présence d'un excès de glycérine, on obtient généralement les corps de la première série : monostéarine, monobenzoycine.

Ceux de la troisième série : tristéarine, trioléine, série identique avec les corps gras naturels; se préparent en faisant réagir sur ceux de la première ou mieux de la deuxième, un grand excès d'acide à la température de 240 ou 260 degrés.

Quant aux corps de la deuxième série : distéarine, dioléine, diacétine; certains résultent de l'action exercée à 200 degrés par l'acide en excès sur la glycérine; d'autres se produisent, soit à 100 degrés dans des conditions d'action incomplète, soit à 275 degrés dans des conditions de décomposition; j'en ai également préparé quelques-uns en faisant réagir à 200 degrés la glycérine sur des corps gras naturels appartenant à la troisième série.

2. Les corps gras se produisent également en faisant réagir à 100 degrés un acide auxiliaire, sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, tartrique, sur le mélange de glycérine et d'acide gras. C'est le procédé appliqué par MM. Pe-

On sait que ce dédoublement, désigné sous le nom de *saponification sulfurique*, a été utilisé dans l'industrie.

Une réaction semblable se produit quelquefois par la substitution de l'acide acétique à l'acide chlorhydrique.

3. L'eau produit à 220 degrés en vases clos le même dédoublement (dibutyrine, oléine naturelle). A 100 degrés même, la divalérine commence à se décomposer.

Ce phénomène a été utilisé dans des conditions un peu différentes. Dans l'industrie, en effet (1), on a préparé les acides gras en faisant réagir sur les graisses de la vapeur d'eau surchauffée à une température beaucoup plus élevée que les précédentes.

4. Il y a plus : si l'on abandonne les composés glycériques artificiels, neutres et liquides, au contact de l'air et de l'humidité atmosphérique, ces corps, ceux surtout que forment les acides volatils, s'acidifient notablement au bout de quelques semaines. Ce phénomène n'est accompagné, dans le cas des butyrines et de la monobenzoycine, d'aucune absorption sensible d'oxygène. Dans ce cas, et sans doute dans les autres, il résulte d'une action lente exercée par l'humidité atmosphérique ; l'équilibre des éléments de la combinaison se modifie lentement à la température ordinaire, sous la même influence qui le détruit si rapidement à 220 degrés.

Une décomposition de même genre se produit aux dépens des éthers, comme on le sait depuis longtemps (2).

C'est sans doute à la même cause qu'il faut attribuer la présence de la glycérine dans l'huile de palmes, et le dédoublement spontané de cette huile (3), ainsi que le ran-

---

(1) Sur la saponification par la vapeur d'eau, Pelouze et Fremy ; *Traité de Chimie*, tome III, page 629. Cf. Scharling, *Jahresb. von J. Liebig für* 1850, page 406.

(2) Cf. Berzelius, *Traité de Chimie*, traduction française, tome VI (1849) ; éthers acétique, oxalique, nitrique, etc.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome VII, page 665, Pe-

ciment du suif (1), du beurre (2) et des huiles. Dans ce dernier cas, le phénomène, accéléré souvent par la présence de diverses matières (3), se complique de l'oxydation de l'acide oléique.

5. D'après les expériences de M. Bernard (4), le suc pancréatique détermine avec une efficacité toute spéciale l'acidification des corps gras neutres. Les combinaisons glycériques artificielles jouissent de la même propriété. J'ai fait quelques vérifications détaillées sur le dédoublement de l'axonge et de la monobutyrine sous l'influence du suc pancréatique. La salive n'agit pas sensiblement dans les mêmes conditions.

6. Traités à 100 degrés par l'alcool et l'acide chlorhydrique, les corps gras, soit naturels, soit artificiels, donnent lieu à un double échange, et produisent de la glycérine et un éther de l'acide précédemment uni à la glycérine.

Cette réaction peut encore avoir lieu, mais non dans

---

louze et Boudet. Cette présence de la glycérine dans l'huile récente et une observation analogue de M. Guibourt peuvent expliquer la manière dont Fourcroy envisageait la glycérine.

(1) M. Braconnot écrit d'après ses expériences sur le suif (*Annales de Chimie*, tome XCIII, pages 273, 276) : « La graisse éprouve par le laps de » temps à peu près la même altération que lui font éprouver les acides et » les alcalis. » De là une partie des idées de Fourcroy sur l'adipocire.

Cf. CHEVREUL, Action de l'air sur l'axonge, *Recherches sur les corps gras*, page 453.

(2) BOUSSINGAULT, *Économie rurale*, tome II, page 425 (2e édition).

(3) Sur la fermentation des corps gras, *voyez* FOURCROY, *Système des connaissances chimiques*, tome IX, page 181; BOUSSINGAULT, *Économie rurale*, tome I, page 300; DUMAS, *Traité de Chimie*, tome VI, page 373; LIEBIG, *Traité de Chimie organique*, traduction française, tome II, page 254, etc.

Sur le dédoublement spontané de la graisse humaine, HEINTZ, *Jahresb. von J. Liebig für* 1851, p. 449. Action de l'albumine cérébrale sur l'oléine, FREMY, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. II, p. 463.

Voyez aussi les recherches de M. Chevreul sur le gras de cadavre, *Recherches sur les corps gras*, page 303.

(4) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 249, 283.

tous les cas, en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide acétique; elle se produit même quelquefois par la seule action de l'alcool. La butyrine est un exemple de ce dernier phénomène :

$$C^{14} H^{14} O^{8} + C^{4} H^{6} O^{2} = C^{12} H^{12} O^{4} + C^{6} H^{8} O^{6}.$$

Cette réaction a été signalée par Rochleder (1), dans le cas seulement où l'acide chlorhydrique intervient, comme fournissant un moyen d'extraire la glycérine de l'huile de ricin; elle est tout à fait générale dans les corps gras neutres, soit naturels, soit artificiels, et montre l'équivalence de l'alcool et de la glycérine vis-à-vis des acides.

On remarquera les deux rôles opposés remplis par l'acide chlorhydrique : dissous dans l'eau ou l'alcool et employé en masse prépondérante, il provoque complétement ou à peu près la résolution des corps gras neutres en glycérine et acide gras ou éther de cet acide; gazeux ou liquide et agissant sur un mélange de glycérine et d'acide gras ou d'éther de cet acide, il détermine la combinaison partielle de la glycérine et de l'acide gras. Ces phénomènes opposés sont dus, d'une part, à l'action de contact exercée par l'acide chlorhydrique, de l'autre, aux masses relatives de la glycérine, de l'eau et de l'alcool.

7. L'action de l'ammoniaque vient encore confirmer l'analogie admise entre les corps gras et les éthers. On sait que M. Boullay (2) a obtenu la margaramide par l'action de l'ammoniaque sur l'huile d'olives; récemment, M. Bouis a préparé d'une manière analogue la ricinolamide (3). De même la valérine fournit de la valéramide, la butyrine de la butyramide, la benzoycine de la benzamide. Exemple :

---

(1) *Annalen der Pharmacie*, tome LIX, page 260.
(2) *Journal de Pharmacie*, nouvelle série, tome V, page 329.
(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXXIII, page 141.

Benzoycine :

$$C^{20}H^{12}O^{8} + AzH^{3} = C^{14}H^{7}AzO^{2} + C^{6}H^{8}O^{6}.$$

8. Soumises à l'action de la chaleur, sous la pression atmosphérique, les combinaisons glycériques se décomposent pour la plupart avec formation d'acroléine dès que la température dépasse 300 à 320 degrés environ (1). Plusieurs distillent sans altération au-dessous de ce point.

Dans le vide barométrique, la stéarine, la margarine, la palmitine et l'oléine artificielles peuvent bouillir et distiller sans fournir d'acroléine et sans s'acidifier. Ce fait a déjà été signalé par M. Chevreul pour les combinaisons naturelles. Il a d'autant moins lieu de surprendre, que l'oléine naturelle distille partiellement sans altération sous la pression atmosphérique, comme je l'ai montré.

§ 3. — *Sur les propriétés physiques des combinaisons glycériques artificielles.*

1. Les propriétés physiques de ces corps présentent certains caractères généraux qu'il n'est peut-être pas sans intérêt de signaler ici. En effet, les combinaisons glycériques, de même que les éthers, ont une physionomie commune : de la chlorhydrine à l'acétine, à la butyrine et surtout à l'oléine, à la stéarine, elles se rapprochent de plus en plus des corps gras naturels par leur fixité croissante, leur solubilité décroissante dans l'eau, dans l'alcool et même dans l'éther, leur fluidité spéciale, leur aspect, la nature des taches qu'elles font sur le papier, leurs diverses propriétés organoleptiques.

2. Leur densité peut être calculée, à un vingtième près de la densité réelle, pour la considération des volumes atomiques,

$$V = v + v' - v'',$$

(1) Cf. Bussy et Lecanu, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXX, p. 7, 12, 14.

V volume atomique de la combinaison,
v de l'acide,
v' de la glycérine,
v'' de l'eau éliminée.

Il suit de là qu'elle est en général plus grande que celle de l'acide qui les forme, et par suite, le plus souvent, que celle de l'eau. Les acides gras fixes sont les seuls, à raison de leur légèreté spécifique et de leur poids atomique très-élevé, ce sont, dis-je, les seuls qui puissent donner naissance à des combinaisons plus légères que l'eau.

3. Le point de fusion des corps gras neutres est toujours moins élevé que celui des acides dont ils dérivent, propriété déjà remarquée en ce qui concerne les composés naturels (1).

4. Le point d'ébullition des corps gras neutres peut être prévu, en général, et d'une manière approchée, à 20 ou 30 degrés près, par quelques considérations assez simples : il paraît situé, dans la première série, à 200 degrés environ au-dessus du point d'ébullition des éthers viniques correspondants ; car on distille presque entièrement :

(a)	La glycérine entre..........	270° et 280°	Diff. 190° à 200°
	Et l'alcool bout à............	78°	
(b)	La monochlorhydrine bout à..	227°	Diff. 215°
	Et l'éther éthychlorhydrique à.	12°	

Dans la seconde série, il semble se déduire de la première par une considération analogue.

Un corps de la deuxième série est à son correspondant dans la première, ce qu'un éther composé est à son alcool.

(1) J'ai observé que la glycérine refroidie à — 40 degrés devient presque solide et semblable à une gomme.

Exemples :

(*a*)	La dichlorhydrine bout à.......	178°	Diff.	49°
	La monochlorhydrine à.........	227°		
	L'éther éthychlorhydrique bout à.	12°	Diff.	66°
	Son alcool à................	78°		
(*b*)	La diacétine bout à............	280°	Diff.	— 5°
	Le point d'ébullition calculé de la monacétine serait vers.......	275°		
	L'éther éthylacétique bout à.....	74°	Diff.	+ 4°
	Son alcool à................	78°		
(*c*)	La diéthyline bout à..........	191°	Diff.	89°
	La glycérine vers.............	280°		
	L'éther ordinaire bout à.	36°	Diff.	42° × 2 = 84°
	L'alcool à.............	78°		

(*d*) La dibutyrine bout vers 320 degrés.

Le calcul indique 350 degrés.

(*e*) Le degré de volatilité de l'épichlorhydrine, de l'acétochlorhydrine, et de la butyrochlorhydrine, s'accorde également avec les hypothèses que j'ai faites sur leurs formules, d'après les analyses seules.

(*f*) Ce double fait, d'une part : que les combinaisons glycériques se décomposent à l'air au-dessus de 300 à 320 degrés (comme la glycérine) ;

De l'autre : qu'il n'y a d'autres combinaisons volatiles sans décomposition que les chlorhydrines, les acétines et les butyrines (ces dernières sont à la limite), s'accorde également avec les considérations qui précèdent.

Au surplus, ces considérations ne doivent être regardées que comme une double hypothèse représentant approximativement le petit nombre des points d'ébullition observés.

§ 4. — *Sur la constitution des combinaisons glycériques.*

1. Les combinaisons que j'ai étudiées sont neutres ; traitées par la potasse, elles se changent en sels neutres avec

production équivalente d'un corps identique pour toutes, la glycérine. C'est ce corps même qui a produit, en s'unissant directement à l'acide, la combinaison primitive, et il demeure susceptible de la régénérer de la même manière. Quand la glycérine s'unit à un acide, de l'eau s'élimine, et les propriétés de l'acide deviennent latentes; quand elle s'en sépare, de l'eau se fixe sur les éléments de la combinaison, et les propriétés de l'acide reparaissent.

Ces mêmes phénomènes de décomposition se manifestent dans les circonstances les plus variées, souvent sous les influences les plus légères.

Ces conditions, ces phénomènes, ces produits sont précisément les mêmes qui accompagnent la décomposition des corps gras naturels, comme l'ont montré, il y a quarante ans, les travaux de M. Chevreul.

2. Ces faits établissent, comme il l'a remarqué (1), un rapprochement entre les corps gras neutres et les éthers. Ces derniers, en effet, jouissent précisément des mêmes propriétés, formés, d'une part, par l'union directe ou médiate de l'alcool avec un acide avec séparation des éléments de l'eau, ces corps sont neutres et les propriétés de l'acide qu'ils renferment sont masquées; d'autre part, ils reproduisent par les procédés les plus variés, l'acide et l'alcool en fixant les éléments de l'eau. L'action équivalente des alcalis, l'action des acides, celle de l'eau, soit rapidement à 220 degrés, soit lentement à la température ordinaire, résolvent de la même manière et avec les mêmes phénomènes, les corps gras neutres en acide et glycérine, et les éthers en acide et alcool.

L'action de l'ammoniaque change de même en amides ces deux classes de corps.

---

(1) *Recherches sur les corps gras*, page 395. Cf. DUMAS, *Traité de Chimie*, tome VI, page 577; BERZELIUS, t. VI, p. 304, 306, 426. (1849). Cf. BERZELIUS, tome V, page 330 (1831), traduct. française.

Bien plus : des réactions directes et réciproques établissent l'équivalence de la glycérine et de l'alcool vis-à-vis des acides ; on peut à volonté, soit décomposer certains éthers par la glycérine et produire un composé glycérique, soit décomposer un corps gras neutre par l'alcool et former un éther.

Ces faits concourent à montrer, indépendamment de toute hypothèse, l'analogie de constitution qui règne entre les éthers et les corps gras neutres, tant naturels qu'artificiels.

3. Toutefois, si la glycérine se rapproche de l'alcool par la nature des combinaisons auxquelles les acides donnent naissance, la formule de ces mêmes composés, l'existence de plusieurs composés neutres entre la glycérine et un même acide établissent entre la glycérine et l'alcool une différence profonde. En effet, tandis que l'alcool ne forme qu'une seule série de combinaisons neutres avec les acides, la glycérine produit trois séries distinctes :

L'une de ces séries est analogue aux éthers, même par ses formules ; comme eux, elle est formée par l'union de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent de glycérine avec perte de 2 équivalents d'eau :

Monostéarine....... $C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,HO = C^{42}H^{42}O^{8}$
Monobutyrine...... $C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,HO = C^{14}H^{14}O^{8}$
Monacétine .... $C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,HO = C^{10}H^{10}O^{8}$
Monochlorhydrine... $HCl + C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,HO = C^{6}H^{7}ClO^{4}$
Etc.

Une autre série est formée par l'union de 2 équivalents d'acide et de 1 équivalent de glycérine avec élimination soit de 2, soit de 4 équivalents d'eau (1):

---

(1) Il est possible que la quantité d'eau éliminée soit toujours la même. La pureté des corps formés par élimination de 2 équivalents d'eau ne saurait

Distéarine.. ..... $2\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,HO = C^{78}H^{78}O^{12}$

Dibutyrine....... $2\,C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,HO = C^{22}H^{22}O^{12}$

Diacétine........ $2\,C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 4\,HO = C^{14}H^{12}O^{10}$

Diéthyline....... $2\,C^{4}H^{6}O^{2} + C^{6}H^{8}O^{6} - 4\,HO = C^{14}H^{16}O^{6}$

Dichlorhydrine ... $2\,HCl + C^{6}H^{8}O^{6} - 4\,HO = C^{6}H^{6}Cl^{2}O^{2}$

Benzochlorhydrine. $C^{14}H^{6}O^{4} + HCl + C^{6}H^{8}O^{6} - 4\,HO = C^{20}H^{11}ClO^{6}$

Etc.

Une troisième série paraît identique avec les corps gras naturels dont ses termes possèdent la composition et les propriétés : j'en ai préparé un grand nombre de termes. Elle est formée par l'union de 3 équivalents d'acide et de 1 équivalent de glycérine, avec élimination de 6 équivalents d'eau :

Tristéarine ... $3\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO = C^{114}H^{110}O^{12}$

Trioléine..... $3\,C^{36}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO = C^{114}H^{104}O^{12}$

Triacétine.... $3\,C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO = C^{18}H^{14}O^{12}$

Tribenzoycine. $3\,C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO = C^{48}H^{20}O^{12}$

4. Si l'on fait agir la potasse sur ces divers corps, tous se dédoublent de la même manière en formant un sel et de la glycérine. Seulement, dans la saponification des corps de la première série,

KO remplace, vis-à-vis de l'acide anhydre, le reste $C^{6}H^{7}O^{5}$;

Dans la saponification des corps de la deuxième série,

2 KO remplacent, vis-à-vis de l'acide anhydre, le reste $C^{6}H^{6}O^{4}$ dans un cas, $C^{6}H^{8}O^{6}$ dans l'autre ;

Dans la saponification des corps de la troisième série,

3 KO remplacent, vis-à-vis de l'acide anhydre, le reste $C^{6}H^{5}O^{3}$.

Dans ce dernier cas, on voit que l'oxygène de l'acide est à l'oxygène du reste, dans le même rapport que dans les

être garantie d'une manière absolue. Toutefois, leur existence repose, quant à présent, sur des analyses, sur des saponifications et sur un certain nombre d'autres propriétés.

sels neutres, relation qui me paraît caractériser les corps gras naturels.

5. Ces faits nous montrent que la glycérine présente vis-à-vis de l'alcool précisément la même relation que l'acide phosphorique vis-à-vis de l'acide azotique. En effet, tandis que l'acide azotique ne produit qu'une seule série de sels neutres, l'acide phosphorique donne naissance à trois séries distinctes de sels neutres, les phosphates ordinaires, les pyrophosphates et les métaphosphates. Ces trois séries de sels, décomposés par les acides énergiques en présence de l'eau, reproduisent un seul et même acide phosphorique.

De même, tandis que l'alcool ne produit qu'une seule série d'éthers neutres, la glycérine donne naissance à trois séries distinctes de combinaisons neutres. Ces trois séries, par leur décomposition totale en présence de l'eau, reproduisent un seul et même corps, la glycérine.

EXPERIENCES SUR LA PRODUCTION ARTIFICIELLE DU POLYCHROISME DANS LES SUBSTANCES CRISTALLISEES;

PAR M. H. DE SENARMONT.

Le pouvoir réfringent et le pouvoir d'absorption, particuliers à certaines substances colorées et transparentes, se comportent habituellement dans les milieux homogènes comme des qualités tout à fait indépendantes, et paraissent avoir chacun leur existence propre. Ils sont, au contraire, inséparables dans les milieux biréfringents, ou au moins tellement connexes qu'ils se modifient toujours simultanément, et qu'on ne peut les définir sans les rapporter l'un et l'autre aux mêmes directions fixes, déterminées par la structure cristalline.

Le polychroïsme qui résulte de la coexistence de cette double propriété consiste essentiellement, comme on sait, en ce que les deux rayons produits par la réfraction éprouvent à l'intérieur du cristal une extinction inégale dans leurs éléments colorifiques; un pinceau incident de lumière blanche et naturelle est ainsi séparé à l'émergence en deux filets différemment colorés, en même temps qu'ils sont polarisés à angle droit.

Depuis les premières expériences de M. Biot sur la tourmaline, ces phénomènes ont été l'objet d'un grand nombre d'observations intéressantes (1). Mais le polychroïsme, parfaitement étudié dans ses effets, n'en est pas moins resté fort obscur dans ses causes. Pour beaucoup de minéraux et de produits d'art, il tient manifestement à la couleur propre de la substance biréfringente; pour d'autres substances, au contraire, la coloration et les facultés absorbantes qui l'accompagnent ne sont peut-être pas essentielles. Elles se montrent, en effet, si instables et si impressionnables à la chaleur, qu'on se prend à douter si elles dépendent réellement d'une coloration, soit de la substance même du cristal, soit de quelque matière qui lui serait chimiquement combinée; et l'on se demande si le phénomène optique n'est pas plutôt l'effet complexe de deux causes diverses et coexistantes, d'une fonction biréfringente par exemple, exercée par la matière cristalline proprement dite, et d'une fonction absorbante exercée par quelque substance colorée, étrangère à la cristallisation, accidentellement diffusée dans ses interstices, à la manière des souillures que les cristaux empruntent à des eaux mères impures.

Les propriétés du quartz et de la baryte sulfatée enfumés, celles du spath calcaire jaune de miel, peut-être même celles de la topaze et de divers autres minéraux, paraissent

(1) Voyez *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XV, p. 975.

tenir à quelque association de ce genre; mais le principe du polychroïsme n'est évidemment pas le même dans tous les cristaux, et comme sa nature véritable échappe à l'analyse, cette question n'est, en réalité, abordable que par la synthèse, et ne sera résolue que si l'on arrive à introduire à volonté, dans des sels cristallisés, des matières tinctoriales incapables d'entrer avec eux en union chimique, mais pouvant s'y incorporer par une sorte d'imprégnation.

Or le problème posé en ces termes paraît plus simple qu'il ne l'est en réalité, car le dichroïsme venant, pour ainsi dire, choisir dans chacun des rayons réfractés les couleurs différentes qu'il doit faire disparaître, il est impossible que sa cause reste tout à fait indépendante de celle qui, dans la réfraction cristalline, dédouble ainsi les rayons lumineux. Les molécules de l'agent d'absorption, quel qu'il soit, doivent être, au contraire, connexes et, en quelque sorte, subordonnées à la cristallisation; et si l'absorption peut résider dans des particules colorées non cristallisées, il faut au moins que leur agencement continue jusqu'à un certain point le milieu cristallisé, qu'elles soient symétriquement coordonnées par le fait même de leur interposition entre les matériaux essentiels de l'édifice moléculaire, et tellement adaptées à sa structure, qu'elles participent à son arrangement régulier. Il s'agit donc, au fond, ou de trouver des principes colorants assez subtils pour être, en quelque sorte, assimilés par les cristaux, pour se répartir presque moléculairement dans leur intérieur, sans s'accumuler grossièrement dans quelque partie de leur masse; ou de rencontrer des sels d'un tissu moléculaire assez lâche pour se constituer en cristaux réguliers suffisamment homogènes au milieu d'eaux mères fortement colorées, et, par conséquent, très-impures, sans que leur formation soit accompagnée d'un travail d'élimination assez énergique pour expulser de leur intérieur toutes les matières qui leur sont étrangères.

Enfin, même après toutes ces conditions remplies, il restera encore douteux que, dans le milieu mixte ainsi produit, le polychroïsme devienne observable ou même se soit développé. Tous les cristaux colorés ne sont pas, en effet, également polychroïques, rien ne prouve que cette propriété soit inhérente à toute espèce de coloration, et ses conditions efficientes réelles nous sont absolument inconnues.

Ce n'est donc qu'après des tâtonnements infinis qu'on pouvait espérer de réaliser ces conditions multiples et presque contradictoires. Avant de rien conclure d'un résultat négatif, il fallait avoir mis en présence et associé deux à deux, trois à trois, une grande variété de sels et de matières tinctoriales diverses. J'ai longtemps marché au hasard et presque en aveugle dans cette œuvre de patience, et si j'ai fini par entrevoir un fil conducteur dans ce dédale, ce n'est qu'après de longs efforts pour isoler les effets individuels des divers éléments qui concourent au résultat final, et pour définir la part principale que chacun d'eux paraît prendre à la production du phénomène complexe.

La nature même de ces recherches excluait l'emploi des sels naturellement colorés, mais il restait encore à s'assurer que les deux rayons réfractés ne sont, dans aucun cas, inégalement absorbés par les cristaux incolores. J'ai donc commencé par en examiner un très-grand nombre, et l'expérience m'a prouvé qu'en restreignant l'observation aux parties homogènes et transparentes, les images que la lumière naturelle forme dans la *loupe dichroscopique* (1)

(1) On sait que cet instrument se compose d'une loupe armée antérieurement d'un prisme biréfringent ou d'un rhombe de spath sensiblement achromatisés. On ajuste, en avant, à la distance convenable, un écran opaque percé d'un trou, dont on voit ainsi nettement deux images agrandies et juxtaposées; et si l'on superpose au trou le cristal coloré, il est facile de comparer les nuances ou la clarté des deux images polarisées à angle droit.

ne peuvent être que très-faiblement inégales. Il en est tout autrement, au contraire, pour peu que le tissu soit fibreux ou feuilleté, et les neiges intérieures se dédoublent avec des clartés nuageuses très-dissemblables. Les différences ne se manifestent d'ailleurs d'une façon tranchée que pour des cristaux doués d'une certaine énergie biréfringente.

La raison de ces faits est facile à concevoir : toute discontinuité intérieure fait naître sur le trajet des deux rayons polarisés à angle droit une série de réflexions et de réfractions successives. Or il faut des conditions très-particulières pour que, dans l'acte de la réfraction cristalline, les rayons polarisés parallèlement et perpendiculairement à la section principale éprouvent une égale diminution d'intensité. Ils se comportent, au contraire, presque toujours différemment, même sous l'incidence normale (1); cette différence, qui augmente avec l'énergie biréfringente, peut être très-faible, mais généralement n'est pas nulle; et si une ou deux réfractions isolées ne suffisent pas pour la rendre appréciable, elle s'agrandit en se répétant, et l'intégrale de ces effets, individuellement insensibles, finira par affaiblir très-diversement les deux rayons polarisés à angle droit; le cristal fibreux ou lamelleux agissant un peu à la manière d'une pile de glaces.

Une intensité inégale des deux rayons réfractés n'est donc pas, dans tous les cas, la preuve suffisante d'une inégale absorption, et les seules indications sûres sont en réalité des différences de nuance ou de couleur.

Cette première condition expérimentale établie, il s'agissait de colorer des sels naturellement incolores, et de chercher par quels moyens et dans quelles circonstances on peut y développer artificiellement les signes caractéristiques du polychroïsme.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XX, page 397.

Les matières tinctoriales ne doivent ni cristalliser elles-mêmes, ni former d'union chimique avec les cristaux; on ne peut donc employer avec sécurité les dissolutions métalliques, et il faut se borner aux extraits végétaux. Mais les sels à réaction acide ou alcaline les altèrent souvent profondément; beaucoup de composés métalliques ou terreux les précipitent à l'état de laques; l'on se trouve donc de prime abord réduit aux sels neutres à base d'alcalis ou de terres alcalines. Des formes réductibles au système cubique, une cristallisation difficile en éliminent encore un certain nombre, et l'on arrive enfin à ne disposer que d'un très-petit nombre de substances.

Si on les met toutes en présence d'une même matière tinctoriale, on reconnaît bientôt, au milieu d'une multitude de résultats négatifs ou ambigus, des signes de dichroïsme non équivoques. Quelques-unes d'entre elles se refusent, il est vrai, à toute imprégnation, d'autres n'admettent le principe colorant qu'irrégulièrement interposé entre leurs fibres; mais sa diffusion parfaite ne semble heureusement pas toujours indispensable, et des différences de couleur se manifestent même dans des concentrations grossières de teinture qui devraient, en apparence, échapper à l'influence du milieu cristallisé auquel elles se trouvent associées.

Les sels hydratés se montrent en général moins rebelles à l'imprégnation que les sels anhydres; mais beaucoup d'entre eux manquent d'énergie biréfringente. Or une conclusion évidente de cette première série d'expériences comparées, c'est qu'une double réfraction intense est encore plus nécessaire qu'une imprégnation régulière à la manifestation du phénomène.

Une fois en possession de ces résultats, j'ai dissous des sels convenablement choisis dans des teintures diverses, rouges, orangées, jaunes, bleues et violettes. Des cristaux d'un

même sel, presque également, mais diversement colorés, se sont montrés très-inégalement dichroïques, et l'effet produit m'a paru en relation évidente avec le dichroïsme propre de la dissolution; de sorte que les couleurs les plus actives paraissent être en général les nuances violettes ou bleues, qui transmettent habituellement les rayons extrêmes du spectre en arrêtant les rayons intermédiaires.

L'ensemble des qualités conditionnelles indispensables au succès de ces expériences exige donc, ainsi qu'on vient de l'établir, un concours de circonstances difficiles à trouver réunies, et il ne faut pas s'étonner du petit nombre de substances qu'on va voir figurer dans ces recherches. L'histoire des essais infructueux ou négatifs eût été beaucoup plus longue, mais elle ne saurait prévaloir contre quelques faits positifs; un exemple décisif, même isolé, suffirait en pareille matière, et il ne faut pas oublier que la nature elle-même ne s'en est pas montrée très-prodigue.

Sucre (prisme oblique). — Le sucre candi prend toutes sortes de matières colorantes; mais elles se répartissent très-irrégulièrement entre les fibres des cristaux. Une dissolution faiblement ammoniacale de campêche est la seule qui produise des différences de couleurs appréciables à la loupe dichroscopique; encore est-il nécessaire d'arriver à une nuance violacée particulière qu'on n'est pas toujours maître de produire.

Sel de Seignette (prisme rhomboïdal droit). — Le sel de Seignette forme, dans les matières tinctoriales, des cristaux aussi volumineux que dans l'eau pure, mais plus fibreux à l'intérieur, et très-inégalement colorés. La même teinture de campêche y produit un dichroïsme à peine appréciable.

Borax (prisme oblique). — La teinture d'orseille (*liqueur de Cuthbear*) est la seule qui résiste à l'alcalinité du borax; mais sa présence dans la dissolution fait obstacle à

la cristallisation du sel, déjà fort difficile quand on n'opère pas en grand. Les cristaux fibreux et fort petits n'en montrent pas moins des signes certains de dichroïsme.

Nitre (prisme rhomboïdal droit). — Les cristaux de nitre sont toujours fibreux, et les matières colorantes injectent des canaux capillaires plutôt qu'elles ne pénètrent la masse avec continuité. Quelques cristaux de nitre ainsi infiltrés étaient néanmoins faiblement dichroïques.

Azotate de soude (rhomboèdre). — L'azotate de soude est doué d'une double réfraction négative des plus énergiques; souvent ses cristaux sont fibreux, même lorsqu'ils se sont formés dans l'eau pure, plus encore lorsqu'ils se développent dans des dissolutions colorées. L'extrait de bois de Fernambouc faiblement ammoniacal, l'extrait de bois de campêche acide, le teignent en rouge carmin de diverses nuances, l'extrait de bois de campêche ammoniacal en pourpre. On ne peut tirer de ces cristaux que des lames fort petites, plus ou moins fibreuses, irrégulièrement colorées. Leur dichroïsme est néanmoins très-évident; l'image ordinaire est la plus sombre.

Azotate de strontiane, $SrO\,NO^5, 5HO$. — Ce sel est de toutes les substances que j'ai expérimentées celle qui réunit les conditions les plus favorables; son énergie biréfringente est très-grande; il s'assimile, en cristallisant, des teintures végétales de toute nature, et s'obtient facilement en cristaux volumineux; aussi prend-il au plus haut degré les propriétés polychroïques. C'est donc principalement sur ce sel qu'ont porté mes observations.

L'azotate de strontiane cristallise en prisme rhomboïdal oblique avec les dimensions suivantes (voyez *Pl. III*) :

	Angles des normales			
	observ.	observés par Brooke (1).	calculés.	Symboles des faces (2)
M sur M......	66° 25′	66° 20′	»	h_1 . (1,0,0)
g_2 : g_2......	126°	126°	126° 1′	g_1.. (0,1,0)
e^1 : M (en av.)	76° 8′		76° 8′	M.. (1,1,0)
e^1 : M (en arr.)	77° 56′		77° 57′	g^2.. (1,3,0)
e^1 : g^2 (en av.)	68° 2′		68° 5′	e^1.. (0,1,1)
e^1 : g^2 (en arr.)	69° 4′	68° 55′	69° 7′	$e^{\frac{1}{2}}$.. (0,2,1)
e^1 : e^1......	48° 20′	48° 13′	»	$a^{\frac{1}{2}}$.. (2,0,1)
$e^{\frac{1}{2}}$: $e^{\frac{1}{2}}$......	84°		83° 49′	i'... (2,2,1)
$a^{\frac{1}{2}}$: h^1......	36° 30′		36° 30′	i... (2,1,1)
$a^{\frac{1}{2}}$: M......	47° 40′		47° 45′	XZ = YZ = 90°
i' : M adjac..	31° 20′		31° 39′	XZ = 88° 50′
i' : $a^{\frac{1}{2}}$......	28° 15′		28° 6′	
i : i'.......	13° 10′		13° 9′	

Zones.

$h^1 M g^2 g^1$; $a^{\frac{1}{2}} i' i g^1$; $e^1 e^{\frac{1}{2}} g^1$; $h^1 i e^1$; $h^1 i' e^{\frac{1}{2}}$.

Les faces $a^{\frac{1}{2}}$, i, i' sont ordinairement fort petites, et de même que h^1, g^1, $e^{\frac{1}{2}}$ ne commencent à apparaître que sur les cristaux très-volumineux; les faces e^1, M, g^2 sont, au contraire, dominantes.

Le plan des axes optiques est parallèle à g^1. La ligne moyenne est l'axe de plus grande élasticité optique, et fait

(1) *Annales of Philosophy*, 2e série, tome VII, page 288. M. Brooke s'est mépris sur la forme de ces cristaux; comptant trop sur un semblant de symétrie, il s'est dispensé de multiplier les mesures; aussi, quoique ses observations soient exactes, a-t-il regardé comme la diagonale horizontale de la base celle qui est en réalité la diagonale inclinée.

Les caractères optiques seraient tout à fait en désaccord avec la forme adoptée par M. Brooke.

(2) J'adopterai dans ce Mémoire les méthodes et les notations de M. Miller. (*Traité de Cristallographie;* Bachelier, 1842, in-8°.)

'on 11 à 12 degrés avec la face h^1, d'envi-
ıegrés avec l'arête e^1 : e^1.
.aison extérieure des axes optiques est d'environ

là qu'un axe optique est visible, sous une
[uité, au travers d'une plaque parallèle aux faces
ıx axes sont visibles, sous des obliquités iné-
..vers d'une plaque parallèle aux faces e^1; et
ı une plaque taillée dans une direction faiblement
nétriquement inclinée sur l'arête e^1 : e^1 se trouve per-
..culaire à la bissectrice, et laisse facilement apercevoir
:ux axes.

rsqu'on fait cristalliser l'azotate de strontiane dans
u dissolution concentrée de campêche, amenée au pour-
par quelques gouttes d'ammoniaque, on obtient des
..ıstaux volumineux dont la couleur rappelle tout à fait celle de l'alun de chrome. On peut en extraire, parallèlement aux faces M et aux faces e^1, et perpendiculairement à la bissectrice, des lames limpides dont la couleur et le tissu cristallin sont parfaitement homogènes. Pour les protéger contre une trop facile efflorescence, on les noie, entre deux glaces minces, dans du baume de Canada, ou de la térébenthine épaissie; et ces plaques, ainsi préparées, possèdent à divers degrés, suivant leur épaisseur, et selon l'intensité et la nuance de leur coloration, les propriétés optiques suivantes :

1°. La lumière blanche et naturelle y développe, par transmission, sous certaines incidences, une couleur rouge carminée, et, sous d'autres, une couleur pourpre passant au bleu violacé.

2°. Observés avec un prisme biréfringent, ces cristaux se dédoublent en deux images, l'une rouge, l'autre d'un violet plus ou moins foncé, selon l'épaisseur, et qui font échange de couleur, en passant par l'égalité, à mesure que lame cristallisée tourne dans son propre plan.

3°. Deux pareilles lames, parfaitement transparentes, superposées dans une orientation parallèle, laissent passer en faisceau rouge-pourpre une portion de la lumière blanche incidente; superposées dans une orientation croisée, elles l'arrêtent à la manière des tourmalines, ou au moins la réduisent à une nuance violette tellement obscure, qu'on peut la considérer comme éteinte.

On peut également tailler des plaques normales aux autres axes d'élasticité optique, et quoique leur structure et leur coloration soient, en général, moins régulières, parce qu'il faut les extraire de la masse intérieure, leur dichroïsme est tout aussi prononcé.

En étudiant avec la loupe dichroscopique les rayons transmis au travers de trois plaques taillées aussi exactement que possible dans les directions perpendiculaires aux axes d'élasticité optique, on reconnaît facilement :

1°. Qu'avec une plaque normale à l'axe de plus grande élasticité, l'image la plus sombre est polarisée parallèlement à l'axe de plus petite élasticité;

2°. Qu'avec une plaque normale à l'axe de moyenne élasticité, l'image la plus sombre est polarisée parallèlement à l'axe de plus grande élasticité ;

3°. Qu'avec une plaque normale à l'axe de plus petite élasticité, l'image la plus sombre est polarisée parallèlement à l'axe de plus grande élasticité.

De sorte que, toutes choses égales d'ailleurs, l'absorption qui s'exerce sur chaque rayon ne paraît pas, dans son énergie, suivre constamment le même rapport que les élasticités correspondantes au sens des mouvements vibratoires.

A ces preuves déjà si démonstratives d'un polychroïsme des plus prononcés, viennent encore se joindre d'autres phénomènes dont on ne connaissait d'exemples jusqu'ici que dans un petit nombre de minéraux, où l'absorption cristalline s'exerce avec la plus grande énergie.

Si l'on place très-près de l'œil une lame parallèle, soit

à la face M, soit à la face e^1, ou à peu près perpendiculaire à la bissectrice, en l'éclairant par de la lumière blanche et naturelle, on verra dans la direction de chaque axe optique une tache orangée brillante, traversée par une branche hyperbolique sombre.

Ces branches hyperboliques s'épanouissent à droite et à gauche de la section principale sous la forme de pinceaux courbes, mi-partis de violet et de bleu sombre, et partagent le champ de la lame en deux régions où les nuances pourpres se dégradent régulièrement de part et d'autre de leurs limites communes. Les houppes sombres, interrompues par la tache lumineuse, sont d'ailleurs frangées, vers la pointe, d'un peu de jaune et de bleu, coloration toute locale, d'autant plus prononcée que la plaque est plus inclinée sur les axes optiques, et qui tient manifestement à la dispersion de ces axes correspondants aux différentes couleurs.

Il est inutile d'ajouter que, dans leur état naturel, les cristaux d'azotate incolores ne montrent rien de semblable, et que les axes optiques n'y deviennent visibles qu'à la lumière polarisée au moyen des appareils ordinaires.

Ces phénomènes, tout à fait caractéristiques du polychroïsme dans les cristaux à deux axes, découverts d'abord par sir David Brewster sur la cordiérite, retrouvés ensuite par M. Haidinger dans l'andalousite transparente du Brésil, sont assez reconnaissables sur quelques variétés d'épidote; M. Biot a bien voulu mettre à ma disposition un échantillon de diopside vert où il les avait reconnus depuis longues années, et je les ai observés dans des plaques d'acétate de cuivre parallèles à la base oblique des cristaux prismatiques. Nulle part, cependant, ils ne se manifestent avec la même magnificence et la même intensité que dans les grandes lames d'azotate de strontiane colorées artificiellement.

Aucune autre matière ne développe, dans l'azotate, un

polychroïsme comparable à celui du bois de campêche; il en est quelques-unes, néanmoins, qui méritent d'être citées.

Une dissolution de Fernambouc, faiblement ammoniacale, donne aux cristaux une belle teinte uniforme de rose carmin, qui se dédouble généralement, sous la loupe dichroscopique, en rose vif et en rose orangé.

On retrouve dans ces cristaux, avec des nuances différentes et une intensité moindre, tous les phénomènes produits par la teinture de campêche. Lorsqu'on y taille trois plaques normales aux trois axes d'élasticité optique, l'inégale absorption des rayons polarisés à angle droit s'y manifeste de la même manière, les mêmes particularités signalent la direction des axes optiques, mais la teinte orangée des houppes hyperboliques se détache faiblement sur un champ de nuance rose.

Si la lumière incidente est préalablement polarisée, l'effet est beaucoup plus marqué; l'on commence même à apercevoir des traces d'anneaux, l'azotate coloré fonctionnant alors à la fois comme cristal et comme analyseur. Lorsque les colorations sont très-faibles, on met utilement à profit cette propriété pour retrouver sans hésitation la direction des axes optiques.

Dans la teinture d'orseille (*liqueur de Cuthbear*), les cristaux s'imprègnent en général peu uniformément, et sont zonés de stries violettes, résolubles en deux images, virant l'une au rose, l'autre au bleu. Les axes optiques se reconnaissent encore à une tache incolore entre deux houppes violacées; mais ce phénomène est ici peu sensible, et n'est même bien manifeste qu'à la lumière préalablement polarisée.

Les différences de couleur ne sont pas non plus assez prononcées dans les trois plaques rectangulaires pour qu'on puisse tirer de ces observations des conclusions certaines.

L'inégalité d'absorption aurait-elle, quelle que fût la

mêmes relations avec les trois directions prin-
sticité optique ? Une pareille supposition est par
eu probable, mais il n'était pas sans intérêt d'é-
ffets divers que pouvaient faire naître dans l'a-
rontiane des colorations variées. Je n'ai rien
r obtenir une pareille série de produits colo-
ureusement l'indigo est, après les extraits de
t de Fernambouc, la seule substance qui pro-
olychroïsme caractérisé.

n neutralise avec de la craie la solution d'indigo dans
sulfurique de Nordhausen, il reste une liqueur neutre
ltérable à chaud, mais dans laquelle on peut dis-
a froid et faire cristalliser l'azotate de strontiane.
staux bleus formés ainsi sont peu homogènes. Les
s transparentes qu'on peut en détacher sont donc fort
minces, et par conséquent très-pâles, quoique la couleur
y soit uniformément répandue.

Elles présentent néanmoins tous les phénomènes qui accompagnent un polychroïsme décidé, ou, pour mieux dire, une absorption cristalline énergique, mais sans élection de couleurs, car les images de la loupe dichroscopique y sont toutes deux de nuance bleue, mais l'une foncée, l'autre presque incolore.

Je ne répéterai pas ici ce que j'ai déjà dit de l'azotate rendu polychroïque par le bois de campêche. A la couleur près, les phénomènes sont identiques; l'absorption suit encore les mêmes lois dans les trois sens principaux. Quant à la direction des axes optiques, elle se manifeste par une tache incolore qui s'épanouit en éventail dans la direction de la section principale entre les pointes des deux houppes hyperboliques bleues qui se fondent sur un champ d'un bleu plus pâle.

La teinture de tournesol bleue, ou rougie faiblement par un acide, se diffuse très-uniformément dans les cristaux, mais n'y porte pas un polychroïsme très-intense. La direc-

tion des axes optiques se reconnaît pourtant très-nettement à la lumière préalablement polarisée.

Il en est de même de la teinture de safran, elle donne aux cristaux une riche couleur orangée; mais ils sont, en général, informes, et leur tissu est fibreux et feuilleté. Des deux images nébuleuses produites par la loupe dichroscopique, l'une est orangée et sombre, l'autre jaune et claire. Les plaques complétement transparentes sont si faiblement colorées, qu'il faut les éclairer à la lumière préalablement polarisée; elles montrent alors, dans la direction des axes optiques, une tache incolore comprise entre des houppes hyperboliques orangées.

Après avoir ajouté une petite quantité d'acide azotique à des eaux mères diversement colorées, résidus mélangés d'un grand nombre de cristallisations, on les a évaporées, puis on a fait subir une demi-carbonisation aux matières organiques déjà altérées par l'acide. La masse saline noirâtre, reprise par l'eau, a produit une dissolution brune où se sont formés des cristaux bruns dont la couleur rappelait celle de certains quartz enfumés. Leur forme lenticulaire, très-aplatie, ne m'a permis ni d'en extraire des plaques taillées dans un sens déterminé, ni d'y chercher la direction des axes optiques. Mais ces cristaux, observés sans préparation préalable, montraient un dichroïsme très-prononcé ; l'une des images, d'un brun grisâtre, tirait sur le roux, l'autre, d'un brun fauve, tirait sur le jaune.

Tous ces faits démontrent surabondamment qu'une matière colorante, disséminée avec continuité à l'intérieur d'un cristal, entre ses lames d'accroissement, mais absolument étrangère à sa substance, respectant sa forme géométrique, inerte chimiquement, et s'éliminant spontanément par quelques dissolutions suivies de cristallisation dans l'eau pure, peut néanmoins lui communiquer les proprié du polychroïsme et une énergie d'action absorbante co parable, sinon supérieure, à celle des substances natu

orées où elle se manifeste de la manière la plus

ɔin de croire que telle soit toujours la cause du
ne naturel; les exemples ne manqueraient pas
ıtir une doctrine aussi exclusive; mais un poly-
ccidentel a dû quelquefois être produit ainsi,
t qu'il fût possible pour mériter d'être signalé.
it trop d'ailleurs multiplier de pareils exemples;
diverses, capables des mêmes effets, s'éclairent
efois l'une par l'autre, et c'est en comparant ce
s ont de différent et de semblable qu'on peut espérer
uvrir leurs conditions primordiales essentielles, et
sûrement à la source originelle des phénomènes.

:asion des recherches précédentes, j'ai fait cristal-
ın grand nombre de sels, soit dans l'eau, soit dans
ıssolutions de diverses natures; or, ces conditions anormales produisent quelquefois des effets très-dignes d'attirer l'attention.

La plupart des cristaux, alors même que leur masse intérieure est spongieuse et formée de fibres incohérentes, sont revêtus d'une croûte extérieure mince, mais solide et continue. Les matières colorantes, les impuretés de toutes sortes demeurent concentrées dans le tissu réticulaire, sous cette paroi géométrique saine, limpide, et souvent même incolore.

Cette disposition est générale, à quelque point de leur développement que soient arrivés les cristaux. Or les parties externes deviennent, par le fait même de l'accroissement, internes à leur tour. Le tissu de chaque couche limite, d'abord régulièrement constitué tant qu'elle est superficielle, se modifie donc et se désorganise progressivement à mesure qu'elle est ensevelie plus profondément sous des couches nouvelles, et en apparence mieux protégée contre le contact du liquide ambiant.

Comment concevoir, et pourtant comment ne pas ad-

mettre l'espèce de résorption continue, dont l'évolution centrifuge mine ainsi intérieurement l'édifice moléculaire, en même temps qu'il grandit extérieurement par l'accession centripète de nouvelles assises cristallines juxtaposées?

Une dissolution souillée de matières colorantes favorise aussi quelquefois la déformation de certaines faces. L'arrondissement se produit toujours de préférence sur des éléments du cristal déterminés par une espèce d'élection qui épargne tous les autres; et l'on peut, dans certains cas, réduire ainsi les cristaux à la forme lenticulaire, et rétablir ensuite, à mesure que leur substance s'épure par de nouvelles cristallisations, d'abord certains biseaux rectilignes, puis certaines faces, puis enfin leur enveloppe géométrique complète.

Ces effets singuliers se remarquent surtout dans les dissolutions visqueuses, et j'ai obtenu de curieuses transformations de ce genre avec l'orseille, le tournesol, la gaude, le safran, et surtout avec les liqueurs brunes et mousseuses produites par la demi-carbonisation de toutes ces matières.

L'influence du dissolvant n'est pas moindre sur le mode d'adaptation des cristaux aux parois des vases. Dans l'eau pure par exemple, l'azotate de strontiane est plus habituellement couché sur les faces M ou g^2; dans la teinture de campêche, il repose presque toujours sur l'une des faces e^1 ou sur un plan à peu près tangent à leur arête d'intersection.

L'oblitération d'une arête par l'arrondissement des faces adjacentes est d'ailleurs précédée quelquefois d'un changement notable de l'angle qu'elles comprennent; l'altération peut s'élever presque à 1 degré, quoique ces faces soient encore planes et miroitantes; et, comme elle atteint en même temps tous les cristaux formés dans les mêmes circonstances, elle ne saurait être accideutelle.

Ce résultat, conforme à plusieurs faits déjà signalés par M. Nicklès, est intéressant, en lui-même, et parce qu'il dé-

les causes perturbatrices de la cristallisation ; il leurs peu compatible avec une sorte de perfection : plusieurs observateurs semblent disposés à atx cristaux. Certaines divergences entre les récalcul et de l'expérience peuvent, comme on voir, tenir à d'autres causes qu'aux erreurs d'obune coïncidence rigoureuse serait, au contraire, npie unique dans les sciences physiques, et suppoait implicitement l'anéantissement très-improbable de tes les influences étrangères qui peuvent, pendant l'acte de la cristallisation, venir se combiner aux forces d'attraca moléculaire.

Il existe, en effet, pour chaque ordre de faits une loi fondamentale et dominante qui se dégage quelquefois très-nettement des phénomènes; mais, quand il nous arrive de découvrir une pareille loi, pour l'isoler ensuite, afin d'en déduire des conséquences numériques, celles-ci ne sauraient être exactes qu'au point de vue abstrait où l'on s'est placé par cet isolement, et dans les conditions purement spéculatives qui font abstraction de toutes les causes perturbatrices. Or, en fait, ces conditions idéales ne sont jamais réalisées; l'expérience n'atteint que les effets superposés de toutes les forces coexistantes, ils se manifestent donc aux physiciens par des phénomènes plus ou moins complexes, de même que les planètes ne se montrent aux astronomes que sur leurs orbites troublées, et non sur les courbes géométriques qui figurent dans l'énoncé théorique des lois de Képler.

REMARQUES SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE QUELQUES CRISTAUX;

Par M. H. de SENARMONT.

Dans le cours de mes recherches sur la production artifi'elle du polychroïsme, j'ai examiné un grand nombre de

substances cristallisées; j'en signalerai quelques-unes qui présentent des propriétés optiques remarquables.

Acide oxalique. — Prisme oblique, *fig.* 1, *Pl. III.*

	Angles des normales.	Notation des faces.	
M sur M.............	116° 55′	M.......	(1,1,0)
P : *b*.............	83° 15′	P.......	(0,0,1)
b : M.............	15° 10′	*b*........	(1,1,1)
P : *a*.............	76° 45′	*a*........	(1,0,1)
a : *o*.............	52° 35′	*o*........	$(1,0,\bar{1})$
e : *e*.............	145° 30′	*e*........	(0,1,1)

La bissectrice est parallèle à l'arête P : *o*; le plan des axes optiques est sensiblement normal à la face P, et leur angle apparent, observé sur une plaque normale à la bissectrice, est de 110 à 112 degrés.

La double réfraction est énergique, et les plans des axes correspondants aux différentes couleurs sont très-séparés, de sorte que les courbes isochromatiques présentent à un très-haut degré le genre d'irrégularité que M. Herschel a depuis longtemps signalé dans le borax. La bissectrice est l'axe d'élasticité optique maximum.

Hyposulfite de soude. — Prisme oblique, *fig.* 2.

	Angles des normales.	Notation des faces.	
M sur g_1..........	71° 15′	P......	(001)
M : P..........	76° 50′	h_1......	(100)
M : *h*..........	76° 5′	g_1......	(010)
g^3 : g_1..........	55° 45′	M......	(110)
d : g_1..........	76° 30′	g^3......	(120)
e : g_1..........	75°	*e*.......	(011)
i : g_1..........	54° 15′	*d*.......	(111)
		i.......	(131)

La bissectrice est normale à la face g^1; le plan des axes optiques fait avec les normales aux faces h_1 et P des angles respectivement égaux à 49 degrés et 125° 5′ pour la lumière rouge, à 47 degrés et 123° 5′ pour la lumière vio-

lette. Les courbes isochromatiques présentent donc à un très-haut degré la même irrégularité que dans le borax.

L'angle apparent des axes optiques, observé au travers des faces g^1, est d'environ 100 degrés.

La bissectrice est l'axe d'élasticité optique maximum.

Sous-carbonate de soude. — Prisme oblique, *fig.* 3.

	Angles des normales.
P sur h^1	58° 52′
e^1 : e^1	100° 19′
M : M	103° 32′

L'inclinaison apparente des axes optiques, vus au travers des faces g^1, est d'environ 69 à 70 degrés. Leur bissectrice, normale à g^1, est l'axe de plus grande élasticité optique; leur plan fait un angle d'environ 10 degrés avec la normale à P, d'environ 48° 52′ avec la normale à h^1.

Ces angles diffèrent un peu pour les différentes couleurs, de sorte que les courbes isochromatiques présentent, à un très-faible degré, les mêmes irrégularités que dans le borax.

Borax. — Prisme oblique, *fig.* 4.

	Angles des normales.	Notation des faces.	
M sur M	93°	P	(001)
P : h_1	73° 35′	h_1	(100)
g_1 : e	61° 17′	g_1	(010)
P : e	40° 30′	M	(110)
h_1 : M	46° 30′	e	(112)
g_1 : M	43° 30′		

La bissectrice est parallèle à l'arête P : h^1; le plan des axes optiques fait avec les normales aux faces P et h^1 des angles respectivement égaux à 106° 35′ et 33 degrés pour la lumière rouge, à 108° 35′ et 35 degrés pour la lumière violette.

L'angle apparent des axes optiques, observé au travers des faces g^1, est de 29 à 30 degrés.

La double réfraction est énergique, et la bissectrice est l'axe d'élasticité optique maximum.

La dispersion des axes optiques correspondants aux différentes couleurs se mesure facilement par un procédé déjà décrit dans une autre occasion (1), au moyen d'une plaque mi-partie, artificiellement hémitrope autour de la face h^1. On ne l'a, d'ailleurs, estimée ici qu'approximativement, à l'aide d'un verre rouge et d'une solution de carbonate de cuivre ammoniacal.

La dispersion des axes optiques, ou, pour parler plus exactement, la dispersion des axes d'élasticité se manifeste à divers degrés dans tous les cristaux obliques; et, soit dit en passant, cette propriété générale prouve combien il serait inutile de chercher à mettre en rapport la direction des axes d'élasticité et celles des axes cristallographiques, toutes les fois que ceux-ci ne sont pas des lignes de symétrie; en effet, aucune coïncidence ne saurait avoir lieu en même temps pour les différentes couleurs.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur une Méthode volumétrique d'une application très-générale; par M. Bunsen (2).

La méthode volumétrique, qui fait l'objet de ce travail, peut s'appliquer dans un grand nombre d'analyses, dans lesquelles on cherche à réduire ou à oxyder les substances qui doivent être dosées. Le principe sur lequel elle se fonde consiste à mettre en liberté une quantité d'iode équivalente à la substance que l'on veut déterminer, et à doser cet iode

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIII, page 391.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, tome X, page 265.

à l'aide d'une solution titrée d'acide sulfureux. L'emploi de l'acide sulfureux, pour le dosage de l'iode, a été proposé, comme on sait, par M. Dupasquier, et la méthode de ce chimiste donne des résultats exacts, à condition que la liqueur sulfureuse soit suffisamment étendue. On sait, en effet, que l'iode et l'acide sulfureux forment, en présence de l'eau, de l'acide iodhydrique et de l'acide sulfurique; et que, d'un autre côté, l'acide sulfurique et l'acide iodhydrique peuvent réagir l'un sur l'autre, de manière à former de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'iode. Cette dernière réaction s'effectue d'une manière d'autant plus complète que les liqueurs sont plus concentrées. On conçoit donc aisément qu'en traitant de l'iode par de l'acide sulfureux, cet acide ne puisse s'oxyder complétement que dans le cas où il est suffisamment étendu. De là la nécessité d'employer, dans ce procédé, des liqueurs qui ne renferment qu'environ 0,03 ou 0,04 pour 100 d'acide sulfureux anhydre.

Pour éviter l'erreur qui résulte de la fixation de l'oxygène sur l'acide sulfureux pendant la préparation de la liqueur d'épreuve, il est bon d'en préparer 20 à 30 litres à la fois. Pour cela, on ajoute à une vingtaine de litres d'eau distillée une solution concentrée d'acide sulfureux, jusqu'à ce que 100 parties d'eau renferment environ 0,03 parties d'acide sulfureux. Il est facile d'apprécier le degré de concentration de la liqueur que l'on obtient ainsi, en y ajoutant de l'amidon et une dissolution titrée d'iode.

Indépendamment de l'acide sulfureux, la nouvelle méthode exige deux autres liqueurs d'épreuve, savoir : une solution titrée d'iode, et une solution titrée d'iodure de potassium.

Pour préparer la première, on dessèche de l'iode aussi pur que possible au-dessus d'un vase renfermant du chlorure de calcium. On en pèse *g* grammes entre deux verres de montre, et on les dissout dans une solution concentrée d'iodure de potassium. La solution de ce sel ne doit pas

se colorer en brun par l'acide chlorhydrique. En supposant que 1 degré de la burette fasse $0^{cc},5$, il faut étendre la solution iodurée avec assez d'eau pour que son volume soit de $\frac{g}{0,005}$ centimètres cubes. Chaque degré de la burette renferme alors $0^{gr},0025$ de l'iode employé.

L'iode du commerce renferme presque toujours des traces de chlore, qu'il est nécessaire d'apprécier en préparant la solution titrée. A cet effet, on dissout une quantité pesée d'iode dans l'acide sulfureux froid, on précipite par le nitrate d'argent, et l'on fait digérer le dépôt avec du nitrate d'argent pour dissoudre le sulfite d'argent qui aurait pu se précipiter. Si l'on nomme A le poids de l'iode employé, x et y les quantités d'iode et de chlore qu'il renferme, B le poids du chlorure et de l'iodure d'argent, on a

$$x + y = \text{A} \quad \text{et} \quad \frac{\text{Ag} + \text{I}}{\text{I}} x + \frac{\text{Ag} + \text{Cl}}{\text{Cl}} y = \text{B}.$$

Si l'on pose le rapport des équivalents de l'iodure d'argent et de l'iode, $\frac{\text{Ag} + \text{I}}{\text{I}} = \alpha$, et le rapport des équivalents du chlorure d'argent et du chlore, $\frac{\text{Ag} + \text{Cl}}{\text{Cl}} = \text{B}$, on a

$$y = \frac{\text{B} - \alpha \text{A}}{\beta - \alpha}.$$

La valeur de y donne le moyen de calculer la quantité d'iode pur qui équivaut à l'iode chloré du commerce. Il est évident, en effet, que la quantité de chlore y exerce la même action oxydante que la quantité d'iode $\frac{\text{I}}{\text{Cl}} y$. L'iode chloré A exerce, par conséquent, la même action oxydante que la quantité d'iode pure, $\text{A} - y + \frac{\text{I}}{\text{Cl}} y$. La quantité d'iode pur a' qui correspond à la quantité d'iode impur a contenu dans 1 degré de la burette, est donnée, par conséquent,

par l'équation suivante :

$$a' = a + \frac{a}{A}\left(\frac{B - \alpha A}{\beta - \alpha}\right)\left(\frac{I}{Cl} - 1\right).$$

La troisième liqueur d'épreuve est une solution d'iodure de potassium renfermant environ 1 gramme d'iodure pour 10 centimètres cubes d'eau. Le sel est parfaitement pur quand sa solution ne brunit ni à l'air ni par l'addition d'acide chlorhydrique.

Détermination de l'iode. — Pour déterminer la quantité d'iode contenue dans un échantillon de cette substance, on en dissout un poids connu dans la solution d'iodure de potassium. On emploie environ 4 à 5 centimètres cubes pour $0^{gr},1$ d'iode. On décolore la liqueur brune ainsi obtenue, en y ajoutant un volume suffisant de la liqueur sulfureuse normale que l'on mesure dans de petites éprouvettes bouchées à l'émeri. Quand la dernière mesure ajoutée a produit la décoloration, il s'agit de déterminer la quantité d'iode x qui a détruit l'acide sulfureux. Comme on a ajouté nécessairement un excès de liqueur normale sulfureuse, on commence par déterminer la quantité d'iode nécessaire pour détruire cet excès. Pour cela, on ajoute à la liqueur 3 à 4 centimètres cubes de solution d'amidon étendue, puis on y verse, goutte à goutte, la liqueur normale d'iode. En supposant qu'il ait fallu ajouter t' divisions, et que chacune de ces divisions renferme a d'iode, il est évident que la quantité d'iode qui a détruit la totalité de l'acide sulfureux (soit n mesures) est égale à $x + at'$. D'un autre côté, si l'on détermine, à l'aide de la burette, la quantité d'iode at nécessaire pour détruire une mesure d'acide sulfureux, on peut poser l'équation $x = a(nt - t')$. Soit A le point de l'échantillon analysé, l'iode contenu dans 100 parties de cet échantillon sera donné par l'équation

$$x = \frac{100\, a}{A}(nt - t').$$

Si l'on prend $\frac{100\,a}{A} = 1$, c'est-à-dire si l'on pèse pour l'analyse une quantité d'iode égale à 100 a, la différence $nt - t'$ exprime en centièmes la quantité d'iode contenue dans l'échantillon analysé.

Détermination du chlore. — Le chlore décompose complétement, instantanément, et à froid, la solution d'iodure de potassium, en mettant en liberté une quantité équivalente d'iode. On peut doser cet iode par la méthode volumétrique qui vient d'être indiquée. L'équation suivante donnera la quantité x de chlore que l'on veut déterminer :

$$x = \frac{\mathrm{Cl}}{\mathrm{I}} a\,(nt - t').$$

En supposant qu'on ait pesé une quantité A de matière, la quantité de chlore qui y est contenue en centièmes est donnée par l'équation suivante :

$$x = \frac{100\,\mathrm{Cl}}{\mathrm{A\,I}} a\,(nt - t').$$

Si l'on prend pour A le poids $\frac{100\,\mathrm{Cl}}{\mathrm{I}} a$, la différence $nt - t'$ exprime encore ici, en centièmes, la quantité de chlore cherchée.

Détermination du brome. — On peut doser le brome en solution dans l'eau par la même méthode que celle qui sert à doser le chlore. La quantité de brome cherchée est donnée en centièmes par l'équation suivante :

$$x = \frac{100\,\mathrm{Br}}{\mathrm{A\,I}} a\,(nt - t').$$

Dosage d'un mélange de chlore et d'iode. — Si l'on a à doser un mélange ou une combinaison de x chlore et de y iode, on mesure 2 volumes égaux de la liqueur qui les renferme. On précipite l'un des volumes par le chlorure de palladium, on recueille l'iodure de palladium et on le

calcine. Si l'on nomme π le poids du palladium trouvé, on a

$$y = \frac{I}{Pd}\pi.$$

D'un autre côté, on détermine avec le second volume la quantité d'iode $a\,(nt - t')$ équivalente au chlore et à l'iode contenus dans ce volume de liqueur. On peut donc poser la seconde équation :

$$\frac{I}{Cl}x + y = a\,(nt - t').$$

En substituant dans cette équation la valeur de y, on trouve

$$x = \frac{Cl}{I}\,a\,(nt - t') - \frac{Cl}{Pd}\pi.$$

Dosage d'un mélange de chlore et de brome. — Pour doser le chlore qui peut être contenu dans le brome, il suffit de dissoudre dans la solution d'iodure de potassium une quantité A de ce brome, convenablement desséché, et de déterminer, comme on l'a indiqué plus haut, la quantité d'iode $a\,(nt - t')$ qui a été séparée. Les équations suivantes permettent de calculer la valeur du brome x et du chlore y :

$$x + y = A, \qquad \frac{I}{Br}x + \frac{I}{Cl}y = a\,(nt - t'),$$

d'où l'on tire

$$y = \frac{a\,(nt - t') - \frac{I}{Br}A}{\frac{I}{Cl} - \frac{I}{Br}}.$$

Dosage des chlorites et des hypochlorites. — On ajoute à la solution du sel de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur soit acide. Il se sépare de l'iode (1) que l'on dose par la méthode volumétrique.

(1) Un équivalent d'acide chloreux met en liberté 4 équivalents d'iode, et 1 équivalent d'acide hypochloreux déplace 2 équivalents d'iode.

ntité d'iode $a\,(nt-t')$, ainsi séparée, permet de calcu- ›oids x de l'acide chloreux ou x' de l'acide hypochlo- Les valeurs de x et de x' sont données par les équa- suivantes dans lesquelles A exprime le poids du sel ›é :

$$x = \frac{100\,\ddot{\mathrm{Cl}}}{4\,\mathrm{IA}}\,a\,(nt - t'),$$

$$x' = \frac{100\,\dot{\mathrm{Cl}}}{2\,\mathrm{IA}}\,a\,(nt - t').$$

'our vérifier cette méthode on a analysé un mélange de po- ‹e caustique et d'hypochlorite de chaux. On a dégagé dans ›a potasse caustique en excès une quantité exactement con- e de chlore, dont la moitié s'y transformait en acide hy- ·chloreux. Pour cela, $0^{gr},3256$ de bichromate de potasse ur ont été décomposés par l'ébullition avec l'acide chlorhy- ›rique fumant, et le chlore formé a été dirigé dans une ›olution de 4 grammes de potasse caustique. Comme dans ces conditions 2 atomes $\dot{K}\dddot{C}r^{2}$ donnent lieu à la formation de 3 atomes de $\dot{\mathrm{Cl}}$, la solution de potasse devait renfermer exactement $0^{gr},1427$ d'acide hypochloreux.

Le dosage volumétrique a donné $n = 4$; $t = 83,6$; $t' = 8$; $a = 0,002578$. Ces données conduisent aux résultats suivants :

	Mat. employées.	Analyse volumétriq.
Potasse.	96,55	96,52
Hypochlorite de potasse. .	3,45	3,48

Cette méthode est particulièrement propre à l'analyse des chlorures décolorants : si l'on prend pour l'analyse une solution de chlorure de chaux renfermant une quantité de chlorure de chaux sec $\frac{100\,\mathrm{Cl}}{\mathrm{I}}\,a$, la différence des titrages $(nt - t')$ exprime en centièmes de chlore le pouvoir décolorant du produit.

Détermination de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhy-

drique. — On a déjà mentionné plus haut que l'acide sulfureux (et on peut ajouter l'acide sulfhydrique), ne peut être dosé exactement à l'aide de l'iode que dans le cas où la solution n'en renferme pas au delà de 0,04 pour 100. Si l'on a, par conséquent, à analyser des solutions plus concentrées, on les étend avec de l'eau bouillie jusqu'à ce que le volume total P ait la concentration voulue. On mesure maintenant p centimètres cubes de cette solution, on y ajoute de l'amidon et l'on détermine la quantité d'iode *at* nécessaire pour détruire complétement l'acide sulfureux. Cette donnée permet de calculer la quantité d'acide sulfureux anhydre contenue dans le volume P de la liqueur sulfureuse. Cette quantité est donnée par l'équation suivante :

$$x = \frac{P\ddot{S}}{pI} at.$$

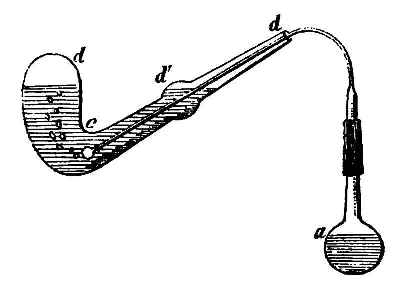
La détermination de l'acide sulfhydrique se fait exactement de la même manière, et la quantité cherchée de cet acide est donnée par l'équation

$$x = \frac{P\dot{H}}{pI} at.$$

Dosage des chromates. — Lorsqu'on fait bouillir un chromate, par exemple du bichromate de potasse, avec un excès d'acide chlorhydrique fumant, on met en liberté 3 atomes de chlore pour 2 atomes d'acide chromique. Dirigés dans une solution d'iodure de potassium, ces 3 atomes de chlore déplacent 3 atomes d'iode.

Pour faire cette analyse, on introduit une quantité pesée du chromate dans un petit ballon *a*, de la contenance de 36 à 40 centimètres cubes, que l'on remplit aux deux tiers d'acide chlorhydrique fumant et auquel on adapte le tube de dégagement à l'aide d'un tube en caoutchouc vulcanisé. Dans l'extrémité libre du tube de dégagement, on introduit

la boule à pointe *c* qui sert de soupape, et l'on engage ce tube dans le col de la cornue *dd'd*, de la contenance de



160 centimètres cubes et renfermant une solution d'iodure de potassium. Le col de cette cornue porte en *d'* un renflement destiné à recevoir le liquide que le dégagement du gaz peut y faire monter.

Si l'on détermine la quantité d'iode obtenue en décomposant un poids A de chromate de potasse, on peut calculer le poids x de l'acide chromique contenu dans le chromate, à l'aide de l'équation suivante :

$$x = \frac{2\dddot{\mathrm{Cr}}}{3\mathrm{I}}\, a\,(nt - t');$$

l'équation

$$x' = \frac{200\,\dddot{\mathrm{Cr}}}{\mathrm{A}\,3\mathrm{I}}\, a\,(nt - t')$$

donne l'acide chromique en centièmes.

Si l'on pose $\mathrm{A} = \frac{200\,\dddot{\mathrm{Cr}}}{3\,\mathrm{I}}\, a$, c'est-à-dire si l'on prend pour l'analyse cette quantité de chromate, la différence $(nt - t')$ donne immédiatement en centièmes la quantité d'acide chromique cherchée. Cette différence donne de même en centièmes la quantité de bichromate de potasse, si l'on pose

$$\mathrm{A} = 100\left(\frac{\dot{\mathrm{K}} + 2\dddot{\mathrm{Cr}}}{3\mathrm{I}}\right) a,$$

ou la quantité de chromate de plomb contenue dans un échantillon de ce sel impur, si l'on pose

$$A = 200 \left(\frac{\dot{P}b + \dddot{C}r}{3I} \right) a.$$

L'analyse volumétrique du bichromate de potasse pur fournit le moyen le plus simple de déterminer la valeur de *a*, c'est-à-dire la quantité d'iode pur correspondant à l'iode impur contenu dans 1 degré de la burette. Cette valeur est donnée par l'équation suivante :

$$a = \frac{3IA}{(\dot{K} + 2\dddot{C}r)(nt - t')}.$$

Une liqueur normale d'iode dans laquelle on avait trouvé par la méthode de titrage indiquée à la page 341, $a = 0,002543$ d'iode pur, et dont la composition a été vérifiée à l'aide du bichromate de potasse, a donné : $A = 0,3637$; $n = 6$; $t = 65,0$; $t' = 24,2$: d'où l'on déduit $a = 0,002545$. On voit que ces deux valeurs de *a* sont les mêmes à une très-légère différence près.

Détermination des chlorates. — Lorsqu'on fait réagir l'acide chlorhydrique concentré à chaud sur les chlorates, l'acide chlorique est réduit. Il ne se dégage jamais d'oxygène, et les réactions qui s'accomplissent dans cette circonstance peuvent être les suivantes :

$$\begin{matrix} ClO^5 \\ HCl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} ClO \\ ClO^3 \\ HO \end{matrix} \right. \qquad \begin{matrix} ClO^5 \\ 2HCl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 3ClO \\ 2HO \end{matrix} \right. \qquad \begin{matrix} ClO^5 \\ 3HCl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 2ClO \\ 2Cl \\ 3HO \end{matrix} \right.$$

$$\begin{matrix} ClO^5 \\ 4HCl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} ClO \\ 4Cl \\ 4HO \end{matrix} \right. \qquad \begin{matrix} ClO^5 \\ 5HCl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 6Cl \\ 5HO \end{matrix} \right.$$

Il est impossible de prévoir et de fixer par la théorie laquelle de ces réactions a lieu réellement, ou lesquelles peuvent s'accomplir ensemble. Mais cette incertitude est sans

importance : en effet, quelle que soit la réaction qui se passe, lorsque les produits sont mis en contact avec l'iodure de potassium, il faut que 6 atomes d'iode soient mis en liberté par chaque atome d'acide chlorhydrique. x parties d'un chlorate $\dot{R}\overset{.....}{Cl}$ décomposés par l'acide chlorhydrique concentré, mettent par conséquent en liberté $\frac{6\,I}{\dot{R}\overset{.....}{Cl}}\, x$ d'iode. Si l'on dose par la méthode volumétrique cet iode $a\,(nt - t')$, on en déduit la valeur de x,

$$x = \frac{\dot{R}\overset{.....}{Cl}}{6I}\, a\,(nt - t').$$

De même on peut déterminer l'acide chlorique x' contenu en centièmes, dans un poids A de chlorate à l'aide de l'équation

$$x' = \frac{100\,\overset{.....}{Cl}}{A\,6I}\, a\,(nt - t');$$

et si l'on prend $A = \frac{100\,\overset{.....}{Cl}}{6\,I}\, a$, la différence $a\,(nt - t')$ donne immédiatement en centièmes la quantité d'acide chlorique contenue dans l'échantillon analysé.

Détermination des suroxydes de plomb, de manganèse, de nickel, de cobalt, etc. — Ces essais se font par la même méthode que les précédents. La quantité d'oxygène contenue dans le bioxyde de plomb est donnée en centièmes par l'équation suivante :

$$x = \frac{2\,O}{A\,I}\, a\,(nt - t').$$

Pour déterminer la quantité de peroxyde de manganèse que renferme un manganèse du commerce, on se sert de la formule suivante :

$$x = \frac{100\,\ddot{Mn}}{A\,I}\, a\,(nt - t');$$

$0^{gr},4839$ d'oxyde rouge de manganèse obtenu en calcinant à l'air le carbonate de manganèse pur, ont donné :

$$A = 0,4839, \quad n = 3, \quad t = 78,3,$$
$$t' = 16,4, \quad a = 0,0025387;$$

et dans une seconde analyse :

$$A = 0,3725, \quad n = 3, \quad t = 75,7,$$
$$t' = 59,4, \quad a = 0,0025387.$$

On déduit de ces données :

	Calcul atomistiq.	Anal. volumétriques. I.	Anal. volumétriques. II.
1 at. de peroxyde de manganèse.	37,98	39,37	39,25
2 at. d'oxyde manganeux......	62,02	60,63	66,75
	100,00	100,00	100,00

Détermination des acides iodique, vanadique, sélénique, manganique, ferrique, de l'ozone, etc. — Toutes ces déterminations, ainsi que beaucoup d'autres, peuvent être faites par la même méthode que les précédentes et qui consiste à décomposer la substance à analyser par l'acide chlorhydrique et à diriger le chlore qui se dégage dans une solution d'iodure de potassium. La quantité d'iode mise en liberté permet de calculer la proportion de la substance analysée. C'est ainsi que l'on peut doser l'acide iodique, libre ou combiné à une base, en le faisant bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique fumant. Il se dégage 4 atomes de chlore, et la liqueur retient 1 atome de chlorure d'iode. On trouve, par conséquent, la quantité d'acide iodique x contenu dans un poids A de matière, en suivant le procédé indiqué pour l'acide chromique et à l'aide de l'équation

$$x = \frac{100\,(\dot{R} + \overset{\cdots\cdot}{I})}{A\,4I}\,a\,(nt - t').$$

Séparation volumétrique de l'oxyde de cérium et de l'oxyde de lanthane. — On précipite les deux oxydes à l'état d'oxalates, on dissout le mélange dans l'acide chlor-

hydrique concentré et l'on précipite par la potasse ; le précipité est suspendu dans la potasse, traité par un courant de chlore et lavé ; il renferme maintenant le cérium à l'état d'oxyde $Ce^3 O^4$. On le traite encore humide par l'acide chlorhydrique fumant, et l'on dirige le chlore qui se dégage dans une dissolution d'iodure de potassium. La quantité d'iode séparée $a(nt - t')$ sert à calculer la proportion x d'oxyde cérosocérique $Ce^3 O^4$, d'après l'équation

$$x = \frac{(3C + 4O)}{I} a(nt - t'),$$

et la quantité d'oxyde céreux Ce O, d'après l'équation

$$x' = \frac{3\dot{C}}{I} a(nt - t').$$

Indépendamment des matières précédemment indiquées et de beaucoup d'autres qui déterminent un dégagement de chlore lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique, on peut aussi doser à l'aide de la méthode précédente toutes celles que le chlore oxyde facilement et complétement. Pour cela, on chauffe ces substances avec de l'acide chlorhydrique fumant et un poids p de bichromate de potasse pur, et l'on dirige le chlore qui se dégage dans une dissolution d'iodure de potassium; on dose l'iode mis en liberté. La quantité d'iode ainsi trouvée $a(nt - t')$ est égale à la quantité d'iode équivalente au bichromate de potasse $\frac{p\,3I}{\dot{K} + 2\dddot{Cr}}$ moins la quantité d'iode j équivalente à l'oxydule analysé. Cette quantité d'iode j est donc donnée par l'équation

$$j = \frac{p\,3I}{\dot{K} + 2\dddot{Cr}} - a(nt - t').$$

Connaissant la quantité d'iode équivalente à l'oxydule analysé, on trouve par un calcul très-simple, la quantité de la matière analysée. Voici quelques exemples de ce genre d'analyses.

Détermination de l'oxyde ferreux ou d'un mélange d'oxyde ferreux et d'oxyde ferrique.—La quantité d'oxyde ferreux e contenue dans un échantillon de matière à analyser peut être trouvée à l'aide des considérations suivantes : soit j la quantité d'iode nécessaire pour transformer en oxyde ferrique l'oxyde ferreux analysé. Cette quantité j est à l'oxyde ferreux comme l'équivalent de l'iode I est à 2 équivalents d'oxyde ferreux 2 $\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$. D'où l'on tire $e = \frac{2\,\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\,j}{\mathrm{I}}$ ou, si l'on substitue à j sa valeur trouvée plus haut,

$$(1) \qquad e = \frac{6\,\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}}{(\dot{\mathrm{K}} + 2\,\dddot{\mathrm{C}}\mathrm{r})}\,p - \frac{2\,\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}}{\mathrm{I}}\,a\,(nt - t').$$

On trouve pareillement la quantité de fer e' contenue dans l'échantillon analysé à l'aide de l'équation suivante :

$$(2) \qquad e' = \frac{6\,\mathrm{Fe}}{\dot{\mathrm{K}} + 2\,\dddot{\mathrm{C}}\mathrm{r}}\,p - \frac{2\,\mathrm{Fe}}{\mathrm{I}}\,a\,(nt - t'),$$

ou la quantité d'oxyde ferrique e'' à l'aide de l'équation

$$(3) \qquad e'' = \frac{3\,\dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}}{(\dot{\mathrm{K}} + 2\,\dddot{\mathrm{C}}\mathrm{r})}\,p - \frac{\dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}}{\mathrm{I}}\,a\,(nt - t').$$

La formule (1) n'est exacte que dans le cas où l'on a $\frac{\mathrm{I}}{2\,\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}}\,e < \frac{3\,\mathrm{I}}{(\dot{\mathrm{K}}+2\,\dddot{\mathrm{C}}\mathrm{r})}$. Cette condition est remplie, si l'on prend pour une partie de l'échantillon analysé une ou plusieurs parties de bichromate de potasse. Une restriction analogue doit être faite pour les formules (2) et (3). Voici maintenant comment il faut opérer dans ces analyses. S'agit-il de déterminer l'oxyde ferreux isolé ou mélangé avec de l'oxyde ferrique, on commence par remplir le petit ballon à distillation aux deux tiers, avec de l'acide chlorhydrique fumant, et l'on projette dans cet acide quelques petits fragments de carbonate de soude. Dès que l'air est chassé, on introduit le bichromate de potasse p et l'échan-

tillon de la matière à analyser A, pesés l'un et l'autre dans de petits tubes ouverts. Il ne reste plus qu'à ajuster le tube de dégagement et à continuer l'opération comme on l'a indiqué pour l'analyse du chromate de potasse.

Si l'on a à doser du fer métallique ou de l'oxyde ferrique, on dissout ces substances dans l'acide chlorhydrique, dans le petit ballon, et l'on réduit complétement l'oxyde de fer en oxydule par l'ébullition avec l'acide sulfureux ou, mieux encore, avec une boule de zinc métallique que l'on a fondue à l'extrémité d'un fil de platine. Dès que la réduction est complète, ce que l'on reconnaît à la décoloration de la liqueur, on refroidit le petit ballon et l'on y projette quelques fragments de carbonate de soude. On retire ensuite la boule de zinc que l'on lave avec un peu d'eau distillée, et l'on ajoute le bichromate de potasse. L'opération s'achève comme précédemment.

Détermination de l'acide arsénieux et de ses sels. — Si l'on nomme A le poids de la matière renfermant l'acide arsénieux, p la quantité du chromate de potasse employé, on trouve la quantité d'acide arsénieux x, en centièmes, à l'aide de l'équation

$$x = \frac{100}{A}\left[\frac{3\,\dddot{\mathrm{As}}}{2(\dot{\mathrm{K}} + 2\,\dddot{\mathrm{Cr}})}\,p - \frac{\dddot{\mathrm{As}}}{2\mathrm{I}}\,a\,(nt - t')\right].$$

La quantité d'iode qui correspond aux 2 équivalents d'oxygène nécessaires pour oxyder l'acide arsénieux x contenu dans A est $\frac{2\mathrm{I}}{\dddot{\mathrm{As}}}\,x$, la quantité d'iode mise en liberté par p est $\frac{3\mathrm{I}}{(\dot{\mathrm{K}} + 2\,\dddot{\mathrm{Cr}})}\,p$. Il est donc nécessaire de prendre un poids de bichromate de potasse tel que $\frac{2\,\mathrm{I}}{\dddot{\mathrm{As}}}\,x < \frac{3\,\mathrm{I}}{(\dot{\mathrm{K}} + 2\,\dddot{\mathrm{Cr}})}$; pour satisfaire à cette condition, il suffit de prendre pour une partie de la matière arsenicale une quantité de bichromate dépassant $0^{\mathrm{gr}},998$.

Sur la préparation du Chrome et de quelques autres Métaux par voie galvanique; par M. Bunsen (1).

Une des conditions qui exercent la plus grande influence sur les décompositions chimiques produites par la pile, c'est la *densité* du courant, c'est-à-dire son intensité divisée par la surface de l'électrode où s'opère la décomposition. La faculté que possède le courant de vaincre les affinités chimiques augmente avec cette densité.

Que l'on dirige, par exemple, un courant d'une intensité constante à travers une solution aqueuse de chloride de chrome (sesquichlorure), on peut obtenir de l'hydrogène, de l'oxyde de chrome, de l'oxydule de chrome ou du chrome métallique, suivant la section de l'électrode où s'opère la réduction. Dans ces décompositions il est important de considérer, en outre, la masse relative des éléments de l'électrolyse, c'est-à-dire la concentration du liquide à décomposer. Supposons, par exemple, que dans l'électrolyse du chloride de chrome l'intensité du courant soit constante, et que la surface des électrodes reste la même, si l'on augmente peu à peu la proportion de chloride de chrome que renferme la liqueur, on atteint bientôt un point où le métal lui-même commence à se montrer à côté de l'oxydule, et se dépose bientôt à l'exclusion de celui-ci.

Pour obtenir une grande densité de courant capable de vaincre les affinités chimiques les plus énergiques, on a adopté la disposition suivante : Un creuset de charbon rempli d'acide chlorhydrique forme le pôle positif de la pile. Ce creuset est placé lui-même dans un creuset de porcelaine que l'on chauffe dans un bain-marie. Au centre du creuset de charbon on place un petit vase poreux destiné à recevoir le liquide à décomposer; on y plonge une lame de platine étroite qui forme le pôle négatif. Grâce à cette

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCI, page 619.

disposition, on voit que le courant rayonne de toute la surface intérieure du creuset de charbon vers la surface très-peu étendue de la lame ou du fil de platine. En se concentrant ainsi vers cette dernière surface, il y acquiert une grande densité. Dans ces conditions, le chrome, le manganèse et beaucoup d'autres métaux se déposent avec la plus grande facilité des solutions aqueuses de leurs chlorures. C'est ainsi qu'en opérant sur une dissolution de chlorure de chrome (protochlorure) renfermant du chloride on peut obtenir le chrome métallique en plaques de plus de 50 millimètres carrés. Ces plaques sont parfaitement cohérentes, mais très-friables; la surface qui touche la lame de platine est parfaitement polie et brillante. Le chrome, que l'on ne peut obtenir à l'état de pureté que par ce procédé, ressemble parfaitement au fer quant à son aspect extérieur; à l'air humide il est plus stable que ce métal; chauffé à l'air, il brûle en formant de l'oxyde de chrome. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu le dissolvent difficilement en dégageant de l'hydrogène et en formant un sel de protoxyde; l'acide nitrique, même bouillant, l'attaque à peine. Le chiffre trouvé pour sa densité, supérieur de $\frac{1}{7}$ à celui qui est indiqué dans les Traités de chimie, s'accorde avec le chiffre déduit du volume atomique des métaux appartenant au groupe magnésien.

Si l'on diminue graduellement l'intensité du courant, la réduction du métal cesse peu à peu et est remplacée par la production de l'oxydule de chrome anhydre. On purifie cette combinaison en la faisant bouillir pendant quelque temps avec de l'eau régale. Ainsi préparée, elle forme une poudre noire amorphe, insoluble dans tous les acides. Chauffée à l'air, elle brûle avec une vive déflagration en formant de l'oxyde vert de chrome. Sa composition oscille entre les formules

$$2(CrO), Cr^2O^3 \quad \text{et} \quad 3(CrO), Cr^2O^3.$$

Le chlorure de manganèse se comporte exactement comme le protochlorure de chrome. On peut obtenir du manganèse métallique en plaques de plus de 100 millimètres carrés, friables et brillantes d'un côté. Ce métal s'oxyde à l'air humide presque aussi facilement que le potassium. En diminuant l'intensité du courant, on obtient de l'oxyde manganoso-manganique noir, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique en formant une liqueur d'un brun noir.

On augmente naturellement la densité du courant en substituant à la lame de platine un fil de platine amalgamé. En opérant dans ces conditions, on peut réduire le barium, le calcium, etc., dans le sein de dissolutions concentrées et chaudes de chlorure de barium et de chlorure de calcium acidulées par l'acide chlorhydrique. Dans la solution de chlorure de calcium, le fil de platine se recouvre d'une couche grise de calcium qui ne renferme que peu de mercure. Au contact de l'eau ou de l'air humide, cet amalgame de calcium dégage de l'hydrogène et se transforme en chaux caustique. Lorsqu'on le chauffe, il brûle avec un vif éclat. Il faut dire cependant que la réduction du calcium ne s'opère que difficilement, car au bout de quelques minutes le fil de platine se recouvre d'une croûte de chaux qui interrompt le courant. En conséquence, si l'on veut obtenir des quantités un peu notables du métal, il faut détacher souvent la couche qui recouvre le fil, et amalgamer celui-ci de nouveau.

La réduction du barium se fait beaucoup plus facilement. On peut en obtenir 1 gramme à l'état d'amalgame en opérant sur une bouillie de chlorure de barium acidulée avec de l'acide et chauffée à 100 degrés. L'amalgame de barium est solide, d'un blanc d'argent chlorhydrique, très-cristallin, et s'échauffe à l'air humide en formant de l'hydrate de baryte. Si on le place dans une nacelle de charbon préalablement calcinée, et qu'on le distille dans un

ou volatilise le mercure, et le d'une masse foncée, boursou- souvent le brillant de l'argent. préparer le barium, le strontium méthode employée pour réduire le ntensité du courant devient nulle au minutes, et il est impossible de dé- trace de ces métaux dans les entailles dans la masse refroidie. Cet insuccès de ce que le pôle négatif se recouvre ra- couche de chaux formée par la décom- que le chlorure de calcium retient aux pératures. On peut se convaincre de la eau dans le chlorure de calcium fondu au y plongeant un fil de fer bien décapé qui en ulles d'hydrogène. Il dépose aussi sur le pôle couche de silicium formé aux dépens de la silice Lorsque le pôle négatif est formé par de l'étain mêmes difficultés se présentent; seulement on nir de cette manière un alliage d'étain et de cal- fermant 8 à 12 pour 100 de ce dernier métal.

)IRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur la proportionnalité de la force électromotrice et de la tension électrique d'un élément voltaïque; par M. Kohlrausch (2).

On sait que, lorsqu'un élément voltaïque est isolé, ses deux extrémités sont chargées de fluides électriques de na-

(1) BUNSEN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXXVI, p. 107.
(2) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXV, page 220, année 1848.

tures contraires, dont la tension dépend de la nature de l'élément. D'après la théorie de Ohm, la différence (algébrique) des tensions des fluides libres aux deux extrémités de l'élément serait proportionnelle à la force électromotrice qui se manifeste lorsque l'élément est introduit dans un circuit fermé.

Pour vérifier cette conclusion théorique, M. Kohlrausch a fait usage d'un électroscope de Dellmann, muni d'un condensateur. L'électroscope de Dellmann n'est qu'une sorte de balance de torsion, dont la construction très-délicate permet la mesure exacte des forces les plus petites (1). Le condensateur employé par M. Kohlrausch était disposé d'une manière particulière, afin d'écarter les diverses causes d'erreur que comporte trop souvent l'usage de cet instrument. Il était formé de deux plaques de laiton, d'environ 15 centimètres de diamètre sur 3 millimètres d'épaisseur, suspendues chacune par trois cordons de soie; les cordons qui soutenaient la plaque supérieure, longs de 25 à 30 centimètres, s'attachaient à une pièce mobile qui permettait d'éloigner ou de rapprocher à volonté les deux plaques l'une de l'autre. La plaque inférieure était recouverte d'une couche très-mince de vernis à la gomme laque, et présentait en trois points voisins de

(1) Dans cet instrument, le fil de suspension est un fil de verre; l'aiguille mobile est un fil métallique, et la boule fixe est remplacée par une lame métallique contre laquelle s'appuie le fil mobile lorsque l'appareil n'est pas électrisé. Cette lame est échancrée en son milieu et légèrement recourbée, de manière que les deux moitiés du fil s'appliquent sur les deux faces différentes de la lame. Si l'on fait communiquer la lame avec une source d'électricité, la lame et le fil se chargent de la même manière, et il se développe une force répulsive qui peut être mesurée soit par la torsion, soit par l'impulsion initiale, et qui d'ailleurs est proportionnelle au carré de la charge électrique. Il est clair que la surface des conducteurs étant beaucoup plus grande dans cet appareil que dans l'électroscope de Coulomb, la charge qu'il prend lorsqu'il communique avec un conducteur électrisé doit être également plus grande. La sensibilité est donc supérieure et les mesures sont tout aussi exactes.

ses bords trois petites colonnes de gomme laque; la plaque supérieure posait sur ces colonnes lorsqu'on voulait faire l'expérience, et n'était vernie qu'aux trois points correspondants. Par suite de cet arrangement, la distance des plaques et la force condensante demeuraient constantes pendant toute la durée des expériences; le mode de suspension faisait disparaître les perturbations si fréquentes que produit l'électricité qui finit toujours par s'accumuler sur les supports en verre des condensateurs ordinaires. Le plateau inférieur jouait le rôle de plateau condensateur, et communiquait en général avec le sol; le plateau supérieur jouait le rôle de plateau collecteur, et, pour le faire communiquer avec l'électroscope, il suffisait de le soulever jusqu'à lui faire toucher un fil F qui se rendait à l'électroscope; la hauteur de ce fil était maintenue constante pendant toute la durée des expériences.

Pour charger cet appareil, on procédait de la manière suivante :

1°. On soulevait le plateau supérieur jusqu'au fil F, et, touchant le fil F avec un autre fil qui communiquait au sol, on déchargeait à la fois le condensateur et l'électroscope;

2°. On supprimait la communication du plateau inférieur avec le sol;

3°. On descendait le plateau supérieur sur le plateau inférieur, et en même temps on réglait l'électroscope;

4°. Par le mouvement d'un mécanisme qu'il est inutile de décrire, on mettait les deux plateaux en rapport avec les deux pôles de l'élément voltaïque étudié;

5°. On supprimait les communications établies entre les plateaux et les pôles de l'élément voltaïque, et l'on rétablissait la communication du plateau inférieur avec le sol;

6°. On soulevait le plateau jusqu'au contact du fil F, et l'on mesurait la charge de l'électroscope.

Dans toute cette suite d'opérations, on avait grand soin

de ne jamais toucher les pièces métalliques des appareils avec les doigts, dont l'humidité aurait pu exercer une action électromotrice.

Les forces électromotrices étaient déterminées par la méthode de Wheatstone, fondée sur l'usage du galvanomètre et du rhéostat. On répétait cette mesure quatre ou cinq fois avant l'application du condensateur et quatre ou cinq fois après. Les différences des observations individuelles n'excédaient pas en général $\frac{1}{75}$ de la valeur moyenne. Le condensateur était lui-même appliqué deux fois à chaque pôle, et l'on prenait la moyenne des quatre tensions ainsi déterminées comme égale à la véritable tension de la pile. On observait, dans chaque cas, l'impulsion initiale communiquée à l'aiguille de l'électroscope de Dellmann et la torsion nécessaire pour maintenir cette aiguille à 30 degrés de la tige fixe; l'impulsion initiale ou la racine carrée de la torsion pouvaient également servir de mesure à la tension électrique.

Le tableau suivant contient les résultats des expériences. F y désigne la force électromotrice, T la tension mesurée par l'impulsion initiale, T' la tension mesurée par la racine carrée de la torsion. Afin de rendre plus facile la comparaison des résultats, on a multiplié les valeurs observées de T et de T' par des facteurs tels, que la force électromotrice du premier élément voltaïque inscrit dans le tableau fût exprimée exactement par le même nombre que les deux valeurs correspondantes de T et de T'.

NATURE DE L'ÉLÉMENT.	F	T	T'
1. Zinc, sulfate de zinc, acide nitrique de 1,357 de densité, platine......................	28,22	28,22	28,22
2. Zinc, sulfate de zinc, acide nitrique de 1,213 de densité, platine.....................	28,43	27,77	27,75
3. Zinc, sulfate de zinc, acide nitrique de 1,213 de densité, charbon.....................	26,29	26,15	26,19
4. Zinc, sulfate de zinc, sulfate de cuivre, cuivre (élément de Daniell)....................	18,81	18,88	19,06
5. Argent, cyanure de potassium, sel marin, sulfate de cuivre, cuivre................	14,08	14,27	14,29
6. Le même élément au bout de quelque temps.	13,67	13,94	13,82
7. Le même élément, au bout d'un temps plus long..................................	12,35	12,36	12,36

La proportionnalité de la force électromotrice et de la tension se trouve ainsi vérifiée avec toute l'exactitude que comporte la question.

Pour bien faire juger de la valeur des expériences, nous rapportons ici toutes les données relatives à l'expérience n° 4.

Première série de mesures de la force électromotrice : 18,96; 18,98; 18,75; 18,73; 18,77.

Mesure de la tension :

	Impulsion initiale.	Torsion.
Pôle négatif......	66,8	334°,0
Pôle négatif......	67,3	347,0
Pôle positif......	67,4	355,0
Pôle positif......	67,3	350,0
Moyenne...	67,8	346,6

Deuxième série de mesures de la force électromotrice : 18,85; 18,83; 18,81.

Moyenne des forces électromotrices : 18,84.

Mémoire sur les phénomènes électroscopiques d'une pile voltaïque dont le circuit est fermé; par M. Kohlrausch (1).

On sait que, dans sa théorie mathématique de la pile, M. Ohm a démontré deux systèmes de résultats. Premièrement, il a donné les formules qui représentent l'intensité du courant électrique produit en un point quelconque d'un circuit fermé simple ou multiple; de plus, il a établi que, même dans un circuit fermé, il y avait de l'électricité libre, et il a donné les lois suivant lesquelles la tension de cette électricité libre varie d'un point à l'autre du circuit. Pendant longtemps les formules relatives à l'intensité des courants ont seules fixé l'attention des physiciens, et l'existence même de l'électricité libre dans le circuit voltaïque fermé, n'étant démontrée que par les principes de Ohm, qu'on regardait en général comme peu exacts, n'a pas semblé très-probable. Mais lorsqu'entre les mains de M. Kirchhoff et de M. Smaasen, les principes de Ohm ont fourni tant de conséquences remarquables et complétement conformes à l'expérience, une telle opinion n'a pas dû se maintenir sans examen, et il a été nécessaire de soumettre à l'épreuve de l'expérience la seconde partie des résultats théoriques énoncés par Ohm. Tel a été l'objet du travail de M. Kohlrausch.

M. Kohlrausch s'est servi de l'électroscope condensateur dont il a été question dans la Note précédente. Le plateau inférieur communiquait simultanément avec le sol et avec un point *a* du circuit d'une pile fermée et isolée, et le plateau supérieur avec un autre point *b*. Dans ces conditions, la tension électrique au point *a* était évidemment nulle, et l'on pouvait considérer la charge du condensateur comme proportionnelle à la tension électrique au point *b*. Si l'on supprimait la communication établie entre le plateau inférieur et le sol, la charge du condensateur était propor-

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXVIII, page 1; septembre 1839.

tionnelle à la différence des tensions aux points b et a. Les deux modes d'expérience ayant donné les mêmes charges électriques, il a été démontré que les différences des tensions aux divers points du circuit n'étaient pas modifiées lorsqu'on faisait communiquer avec le sol un de ces points, et l'on a pu faire usage indifféremment de l'un ou de l'autre mode d'expérience. En général, M. Kohlrausch a préféré la disposition où le plateau inférieur du condensateur et par suite le point a communiquaient avec le sol.

Les lois indiquées par la théorie de Ohm sont les suivantes :

1°. Si un conducteur homogène fait partie d'un circuit voltaïque, la différence des tensions électriques de deux points quelconques du conducteur est proportionnelle à leur distance.

2°. Dans des conducteurs différents qui font partie d'un même circuit, la différence de tension de deux points séparés par un intervalle égal à l'unité de longueur, est en raison inverse de la section du conducteur et de son coefficient de conductibilité. Il suit de là que, dans des conducteurs différents, des différences égales de tensions correspondent à des longueurs dont la résistance électrique est la même.

3°. Au point de contact de deux conducteurs de nature différente, il y a une variation brusque de la tension électrique.

4°. Si l'on désigne par A la somme des forces électromotrices, par L la somme des résistances, par λ la résistance comptée depuis un point m du circuit jusqu'au point p, où la tension est nulle, par E la somme des forces électromotrices existant entre le point p et le point m; la tension au point m est donnée par la formule

$$u = A\frac{\lambda}{L} - E.$$

Les expériences suivantes ont complétement vérifié ces diverses lois.

Première expérience. — Un fil très-long et très-fin a été enroulé en zigzag sur un cadre de bois très-sec; un de ses points *a* a été mis en communication avec le sol, et la tension des autres points a été mesurée. En s'éloignant du point *a* dans le sens de la direction du courant, on a obtenu des tensions négatives croissantes; de l'autre côté du point *a* on a obtenu des tensions positives croissantes. Les tensions de signes contraires mesurées des deux côtés du point *a*, à des distances égales, ont été égales entre elles; enfin l'accroissement des tensions a été proportionnel à la distance des divers points du fil au point *a*. Les résultats ont été les mêmes, quelle qu'ait été la nature du fil métallique. La première des lois de Ohm s'est ainsi trouvée vérifiée.

Deuxième expérience. — On a soudé l'un à l'autre deux fils d'argent d'inégal diamètre, on les a enroulés en zigzag sur le même cadre de bois, et l'on a procédé à la mesure des tensions. Dans chacun des deux fils, les lois précédentes se sont vérifiées, et les différences de tensions correspondant à des distances égales sur les deux fils ont été en raison inverse des sections (1). Au point de contact des deux fils (de même nature), il n'y a eu aucun changement brusque de la tension.

Troisième expérience. — On a soudé ensemble un fil de cuivre très-fin et un fil d'argentan plus gros, dont les résistances avaient été déterminées d'avance à l'aide du rhéostat, et l'on a étudié la distribution des tensions dans ce système. La différence des tensions de deux points équidistants, mesurée successivement dans les deux fils, a été proportionnelle à la résistance de longueurs égales de ces deux fils. Il est clair que cette expérience et la précédente démontrent complétement la deuxième des lois ci-dessus énoncées.

---

(1) Le rapport des sections de ces fils avait été déterminé, comme à l'ordinaire, par la pesée de longueurs égales.

Quatrième expérience. — Dans une auge de bois A, *fig.* 1, *Pl. III*, de forme prismatique, vernie de cire intérieurement, on a disposé une lame de cuivre *a* et une lame de zinc *b* aux deux extrémités; la lame de zinc a été placée dans un vase poreux qu'on a rempli de sulfate de zinc, et l'on a versé du sulfate de cuivre dans le reste de l'appareil. On a ainsi construit un élément de Daniell de forme régulière, qui a donné un courant dès que le circuit a été fermé. En plongeant dans le sulfate de cuivre deux fils de cuivre dont on a fait varier la distance, on a pu déterminer la distribution des tensions dans le liquide, sans avoir à redouter l'existence d'une force électromotrice accidentelle, par suite de l'identité de nature des fils métalliques. Les lois précédentes se sont vérifiées aussi exactement que dans les cas des conducteurs solides.

Cinquième expérience. — Chacun des fils de cuivre employés dans l'expérience précédente a été introduit dans un cylindre métallique *m*, *fig.* 2, où il a été fixé avec de la gomme laque; l'extrémité du fil *e* a été pareillement enduite de gomme laque et l'on a ensuite mis à nu, d'un coup de lime, la pointe même du fil. Le cylindre de métal a été fixé à une planchette de bois *p*, de manière qu'on pût à volonté le relever ou l'abaisser de quelques centimètres. Les deux fils ayant été plongés dans le liquide, on les a enfoncés à des profondeurs différentes, on les a déplacés horizontalement dans un sens perpendiculaire à la longueur du prisme liquide, sans que la différence des tensions ait été modifiée. Cette expérience peut être regardée comme vérifiant un principe admis par Ohm, celui de la constance de la tension électrique dans tous les points d'une section d'un conducteur. Toutefois M. Kohlrausch ne se dissimule pas que l'expérience est sujette à quelques objections.

Sixième expérience. — On a fermé le circuit de l'élément de Daniell, ci-dessus décrit, par un fil de cuivre très-

fin et très-long disposé en zigzag, plongeant par ses deux extrémités dans deux capsules de mercure c et d, *fig.* 1. On a fait communiquer d'une manière permanente avec le sol la capsule d placée au-dessus de la lame de zinc et l'on a étudié la distribution des tensions dans le reste du circuit à l'aide d'un fil de cuivre qu'on a mis successivement en contact avec les sommets de tous les angles du zigzag, et avec divers points de la colonne de sulfate de cuivre. On a de plus déterminé les variations brusques de la tension aux points de contact des conducteurs hétérogènes qui faisaient partie du circuit. A cet effet, on a pris pour plateau supérieur du condensateur un plateau en zinc, pour plateau inférieur un plateau en cuivre; on a fait communiquer le plateau inférieur avec le sol, et on l'a réuni au plateau supérieur par un fil de zinc. On a ainsi obtenu la différence des tensions au contact du zinc et du cuivre; elle a été positive et représentée par le nombre 4,17. Ensuite on a fait communiquer le plateau de zinc du condensateur avec la plaque de cuivre de l'élément, le circuit étant ouvert, et la lame de zinc communiquant avec le sol. On a obtenu une tension représentée par 12,96, qui, d'après la disposition de l'expérience, devait être égale à la différence des tensions des deux métaux plongés dans le liquide, augmentée du double de la différence des tensions au contact du cuivre et du zinc. Il résulte de là que la somme des différences de tensions qui existent dans le circuit fermé, c'est-à-dire la différence des tensions des métaux plongés dans le liquide, augmentée de la différence des tensions au contact du zinc et du cuivre, est représentée par $12{,}96 - 4{,}17 = 8{,}79$. Enfin, on a mesuré séparément la résistance du fil métallique et celle de l'élément.

Ces diverses déterminations ont permis d'éprouver l'exactitude de la quatrième loi énoncée plus haut. D'après cette loi, la tension électrique, depuis le point d jusqu'au

point c, c'est-à-dire dans tout le fil métallique, devait être représentée par la formule

$$u = A \frac{\lambda}{L},$$

et, par conséquent, si l'on prenait pour abscisse les valeurs de λ, pour ordonnées les valeurs de la tension, le lieu des points ainsi déterminés devait être une ligne droite telle que am, *fig.* 3. Le tableau suivant confirme cette conclusion théorique :

	Valeurs	
Valeurs de λ (1).	observées.	calculées.
118,5	0,85	0,93
237,0	1,81	1,86
355,5	2,69	2,80
474,0	3,70	3,73

Sur la plaque de cuivre on peut admettre que la tension est sensiblement constante, et peut être représentée géométriquement par la petite portion de droite mn, *fig.* 3 (2). Dans le sulfate de cuivre, la tension variera suivant la formule

$$u = A \frac{\lambda}{L} - E,$$

où E représente la différence de tension du cuivre et du sulfate de cuivre. Sa représentation géométrique sera donc une droite parallèle au prolongement de am, mais qui pourra affecter diverses parties, telles que vs, tv, wx, suivant le signe et la grandeur de la différence de tension E. Les expériences de M. Kohlrausch ne permettent pas d'assigner cette position. En effet, la tension aux divers points

(1) On avait déterminé la tension aux sommets d'ordre pair du zigzag métallique.

(2) La ligne ponctuée $\gamma\delta$ représente la distribution des tensions qui aurait lieu si le zigzag de cuivre était remplacé par un fil métallique de nature différente, positif par rapport au cuivre.

de la colonne de sulfate de cuivre était déterminée en immergeant un fil de cuivre dans le liquide. Le sulfate de cuivre était donc en contact avec du cuivre à ses deux extrémités, et l'influence de la différence de tension E se trouvait ainsi annulée. La tension devait encore s'exprimer par la formule

$$u = A \frac{\lambda}{L}$$

et se représenter géométriquement par la ligne *nq* (1). C'est ce qu'on peut voir par le tableau suivant :

Valeurs de λ.	Valeurs de *u* observées.	Valeurs de *u* calculées.
610,3	5,03	4,80
745,3	5,99	5,86
879,0	6,93	6,91
1019,0	7,96	7,98

(1) Si l'on néglige la petite ligne droite *mn*, qui représente la tension sur la plaque de cuivre, la *fig.* 3 se réduit à la *fig.* 4, et si l'on prend pour abscisses les longueurs des conducteurs, au lieu des résistances, on obtient la *fig.* 5, composée de deux lignes droites différemment inclinées sur l'axe des abscisses.

Observations météorologiques faites à l'Observatoire de Paris. — [illegible]

Jours du mois.	9 heures du matin. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Therm. tour-nant.	Midi. Temps vrai. Barom à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Therm. tour-nant.	3 heures du soir. Temps vrai. Barom à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Therm. tour-nant.	9 heures du soir. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Therm. tour-nant.	Thermomètre. Maxima.	Thermomètre. Minima.	État du ciel à midi.	Vents à midi.
1	743,50	11,3	10,8	742,85	12,9	12,1	741,75	13,5	13,4	740,96	10,5	11,4	13,9	8,1	Couvert...........	S. S. O.
2	742,32	13,7	13,5	742,88	17,0	16,4	743,16	18,5	18,0	745,73	13,4	13,5	19,1	9.7	Couv.; qq. éclaircies.	S. S. O. fort
3	746,11	17,9	16,5	745,99	19,5	19,8	745,58	18,9	18,3	747,24	12,4	*12,6	21,2	9,7	Couv.; soleil par inst.	S. E.
4	748,84	11,2	10,6	749,10	13,1	12,5	748,68	13,9	13,4	748,83	9.2	9.8	14,4	9,1	Couvert...........	O.
5	750,51	11,2	12,1	751,11	14,1	14,0	751,49	13,5	13,1	752 44	6,8	6,8	16,0	6,6	Nuageux (cumulus) ..	O.
6	749,92	8,6	*8,2	749,17	11,2	10,9	748,59	11,0	11,5	750 29	9,6	10,7	11.7	4.6	Couvert...........	S. q. S.O f.
7	752,53	14,2	13,0	752,37	17,0	16,5	752,15	16,5	15,9	752,30	12,5	12,9	17,1	8,7	Presq. couv. sol. p. m.	O.N.O. as. f.
8	750,98	12,2	12,2	751,21	11,4	11,2	750,96	12,8	13,8	751,11	10,4	11,0	14,6	10,8	Couv.; pluie dep. 9 h.	O. S. O.
9	751,39	13,7	13,9	752,20	12,8	12,5	751,28	14,8	14,5	753,11	9,6	*9,1	16,2	7,0	Nuageux	S.
10	755.90	9,5	9,4	755,40	11,6	*10,6	755,48	14,2	13,8	756,91	9,6	10,1	15,7	5,9	Bruine; qq. écl. à l'E.	N.
11	759,51	8,0	8,0	756,44	12,0	12,1	755,71	15,6	14,3	757,76	11,9	12,5	15,5	6.6	Couv.; soleil par mom.	N. O.
12	759,63	13,9	14,2	759,34	17,2	17,1	758,81	18.7	18,6	759,41	13,6	13,9	18,7	7,4	Beau; qq. pet. cumulus	N. O.
13	758,82	14,6	14,9	758,23	17,9	13,0	757,40	18,6	18,5	758,18	13,2	13.5	19,1	7,0	Beau; cirrus au N.O .	N. O.
14	758,83	12,5	12,4	758,06	15,6	15,4	756,97	17,8	17,6	757,54	13,9	14,3	18,0	8,2	Ciel vap.; sol. d. les nu	N. q. N.O a. f
15	757,06	9,2	*8,4	756,70	9,8	*9,3	755,47	10,0	*9,8	754,62	9,9	*9,8	10.8	8,6	Pluie cont. dep. minuit	N.
16	754,06	10,4	*10,1	754,66	11,7	11,7	754,88	12,6	*12,6	755,94	12,7	12,6	13,6	9,4	Couvert...........	N
17	757,19	12,0	12,6	756,95	15,7	15,8	756,37	17,8	17,5	757,29	12,9	13,1	17,8	10,4	Quelq. cirrus tr.-légers	N. q. N.E. f.
18	757,55	14,0	14,3	756,70	17,2	17,2	755,82	18,9	18,8	757,48	13,1	13,3	19,2	6,0	Beau...........	N.
19	759,84	9,6	9,9	760,53	11,1	10,8	760,17	13,7	13.6	760,87	11,6	12,0	14,2	9,4	Couvert...........	N. N. O.
20	761,09	12,8	13,4	760,55	14,8	14,9	759,39	17,0	16,5	758,72	13,2	13,5	17,2	6,2	Beau; quelq. cumulus	N. O.
21	756,62	14,4	15,0	755,37	18,3	18,0	754,12	19,0	18,7	753,25	14,6	14,6	20,3	7.2	Sol.; cum. v. de l'O.S.O.	O. N. O.
22	751,41	13,6	13,2	751,03	15,7	15,9	750,10	17.5	17,0	749,86	13,7	13,9	19,4	11,5	Couvert...........	S. O. fort.
23	748,12	14,3	14,1	748,15	17,1	16,3	749,25	16,3	15,2	750,83	12,2	12,6	18,1	12,5	Couvert.	S. assez fort
24	752,49	14,8	14,8	751,26	17,0	16,8	751,30	16,1	15,7	753,46	10,2	10,3	18,1	6,0	Couv. (cumulo-stratus)	S
25	756,00	13,8	13,9	755,60	15,4	14.7	754,69	16,3	15,8	754,57	11,3	14,1	18,2	5,3	Nuageux...........	S. S. E.
26	752,56	14,4	14.2	752,18	12,0	*11,5	752,25	15.6	15,1	(*)[1]			16 7	8,9	Pluie...........	S.
27	753,92	15,0	15,4	753,34	16,9	16.6	752.90	16,7	16,3	753,33	11,4	12,0	18,4	6,4	Nuageux...........	S. S. O.
28	754,41	15,1	14,3	753,84	17,6	17,1	753,24	18,0	17,0	751,64	13,4	13,9	19,5	7,7	Cumulus...........	S.
29	752,83	13,4	13,1	752,62	15.8	»	752,09	16,9	17,5	753,32	10,9	10,9	18,2	7.4	Couvert; éclaircies....	O. S. O.
30	755,34	13.9	13,9	755,49	14,5	15,2	755 38	16,2	16,1	756,47	11,6	11,6	17,5	9,7	C.; écl.; ond. d. 10 h. 30	O S. O.
31	756,50	17,1	17,3	755,91	19,6	19,3	754,97	20,7	20,0	754,30	15,2	15,9	21,4	7,8	Nuageux...........	S. S E.

(*)[1] Une observation a été faite à 9 h. 25 m.; baromètre = 754mm,31; thermomètre extérieur = 9°,3; thermomètre tournant = 9°,8.

Nota. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que le thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie.

RECHERCHES

Sur les propriétés optiques développées dans les corps transparents par l'action du magnétisme ;

PAR M. VERDET.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 29 mars 1854.

PREMIÈRE PARTIE.

Parmi les nombreuses découvertes que la science doit à M. Faraday, il n'en est pas de plus importante que la découverte des propriétés optiques si remarquables que l'action du magnétisme développe dans les substances monoréfringentes. Chacun sait qu'après des recherches demeurées longtemps infructueuses M. Faraday a reconnu en 1845 (1), que sous l'influence du magnétisme les corps transparents agissent sur la lumière polarisée à la manièse du quartz et des liquides organiques actifs : si un rayon de lumière polarisée traverse un de ces corps parallèlement *aux lignes de force magnétiques* (2), le plan de polarisation subit une déviation dont la grandeur dépend de la nature et des dimensions de la substance transparente, mais dont le sens ne dépend que du sens des actions magnétiques; si la direction du rayon lumineux est perpendiculaire aux lignes de force magnétique, le plan de polarisation n'est pas dévié. Ces propriétés peuvent se développer dans toute substance

(1) La première communication des découvertes de M. Faraday à la Société Royale de Londres est du 27 novembre 1845. Le 19 janvier 1846, une lettre de M. Faraday à M. Dumas a fait connaître à l'Académie des Sciences de Paris les principaux points de ces découvertes. Le Mémoire complet de l'auteur a été publié dans les *Transactions philosophiques* de 1846, et traduit peu de temps après dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVII, page 359.

(2) On sait quel est le sens que M. Faraday attache à cette expression.

liquide ou solide monoréfringente, particulièrement dans le verre pesant et quelques liquides organiques doués d'un pouvoir rotatoire; il n'y a pas d'ailleurs de relation bien évidente entre la grandeur de la rotation et le pouvoir magnétique ou diamagnétique de la substance. Les gaz ne paraissent acquérir aucun pouvoir rotatoire sous l'influence du magnétisme; les substances biréfringentes acquièrent un pouvoir rotatoire très-faible. Enfin, l'emploi des électro-aimants n'est pas absolument nécessaire à la production des phénomènes; on les obtient aisément en plaçant la substance à étudier dans l'intérieur d'une bobine traversée par un courant énergique (1).

Les physiciens qui ont répété les expérience de M. Faraday n'ont pas beaucoup ajouté aux faits précédents. La plupart se sont occupés simplement de constater les phénomènes et de perfectionner les moyens de les reproduire, sans en essayer une étude suivie et surtout sans en rechercher les lois précises.

Tel a été, par exemple, l'objet des expériences communiquées par M. Pouillet à l'Académie des Sciences le 26 janvier 1846 (2), ainsi que des expériences de M. Edmond Becquerel (3) et de celles de M. Bœttger (4). On doit à M. Edmond Becquerel l'idée de faire arriver le rayon de lumière par un trou pratiqué à travers les armatures de l'électro-aimant, ce qui permet de faire agir sur les substances transparentes des forces beaucoup plus énergiques. On sait comment M. Ruhmkorff a su profiter de cette idée pour la construction de son appareil (5). De plus, M. Edmond

(1) Dans un article inséré au *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXIX, page 153, M. Faraday indique un moyen d'observation très-propre à manifester les phénomènes, lors même qu'ils n'ont qu'un faible degré d'intensité. Il n'a rien publié depuis sur la question.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 135.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVII, page 437.

(4) *Poggendorff's Annalen*, tome LXVII, pages 290 et 350.

(5) L'appareil de M. Ruhmkorff se trouve aujourd'hui dans un grand

Becquerel a reconnu que la dispersion des plans de polarisation des diverses couleurs est à peu près la même que dans le cas du quartz et du sucre de cannes.

M. Matthiessen a fait connaître une liste assez nombreuse de substances artificielles qui, sous l'influence du magnétisme, acquièrent un pouvoir rotatoire considérable, et qui sont propres par conséquent à remplacer le verre pesant de M. Faraday. Il est à regretter que la plupart de ces substances soient très-facilement altérables sous les influences atmosphériques (1).

En 1848, M. Bertin a présenté à l'Académie des Sciences un Mémoire contenant un grand nombre de mesures des rotations produites par diverses substances, d'où il a déduit la loi mathématique suivante : La rotation produite par une tranche infiniment mince d'une substance transparente placée sous l'influence d'un seul pôle magnétique, décroît en progression géométrique lorsque la distance au pôle croît en progression arithmétique; la rotation produite sous l'influence de deux pôles est la somme des rotations qui se produiraient sous l'influence séparée de chaque pôle (2). Je discuterai cette loi à la fin du présent Mémoire, et je ferai voir qu'elle n'est qu'une interprétation inexacte de phénomènes exactement observés; mais je dois ajouter ici que le Mémoire de M. Bertin contient, outre cette formule, un certain nombre de faits nouveaux et intéressants. Ainsi, M. Bertin a signalé deux liquides, le bichlorure d'étain et le sulfure de carbone, qui prennent, sous l'influence du magnétisme, un pouvoir rotatoire comparable à celui du verre pesant. Il a reconnu que la rota-

---

nombre de cabinets de physique. Il est décrit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVIII, page 318 (Rapport de M. Biot).

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXIV, page 969, et tome XXV, pages 20 et 173.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 214, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIII, page 5.

tion produite par une suite de substances transparentes diverses placées entre les pôles d'un électro-aimant est la somme des rotations produites individuellement par chacune de ces substances, et par conséquent est indépendante de l'ordre suivant lequel ces substances sont rangées (1). Dans une seconde communication à l'Académie des Sciences, M. Bertin a examiné les phénomènes qui s'observent lorsqu'on place un parallélipipède de Fresnel entre les deux pôles d'un électro-aimant, et qu'on le fait traverser par un rayon de lumière polarisée : ces phénomènes s'expliquent par la combinaison des effets de la réflexion totale avec ceux de la rotation du plan de polarisation (2).

En 1851, M. Wiedemann a publié quelques expériences sur la rotation du plan de polarisation produite par divers liquides renfermés dans une hélice traversée par un courant électrique. Il a démontré que la grandeur de la rotation est proportionnelle à l'intensité du courant (3).

Je ne ferai que citer les expériences de M. Matteucci (4), de M. Edlund (5) et de M. Wertheim (6), qui ont eu pour objet principal d'examiner l'influence des actions méca-

---

(1) Ce résultat est particulièrement intéressant, et c'est en réfléchissant sur les conséquences probables qu'on en peut déduire que j'ai été conduit à révoquer en doute l'exactitude de la loi admise par M. Bertin. En effet, toute loi de cette forme semble indiquer une action progressive, qui se transmet de couche en couche, de telle façon que les phénomènes produits par une couche donnée dépendent de la nature et de l'arrangement des couches antérieures. Au contraire, la rotation produite par une substance transparente est complétement indépendante de la nature des autres substances qui peuvent la séparer des pôles de l'électro-aimant.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 500.

(3) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXII, page 215, et *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXIV, 2e série, page 121.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p 354, et t. XXIII, p. 493. Les deux Notes de M. Matteucci contiennent, outre les observations sur les effets de la compression, quelques observations sur les effets de la température qui sont pareillement étrangères à l'objet de mon travail.

(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, septembre 1853.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXVIII, page 107.

niques extérieures exercées en même temps que l'action magnétique, et qui par conséquent n'ont pas de rapport avec les expériences dont je me suis moi-même occupé.

Je me bornerai également à mentionner les considérations théoriques présentées par M. Airy peu de temps après la découverte de M. Faraday (1), l'essai d'une théorie mathématique dont M. Codazza a récemment publié la première partie (2), et les vues développées par M. de la Rive dans son *Traité de l'Électricité* (3). Mes expériences ne me permettent pas encore de discuter les idées de ces savants.

Je me suis proposé, dans ce premier travail, de mesurer de nouveau les rotations du plan de polarisation qui s'observent lorsque la direction du rayon lumineux est parallèle à celle des forces magnétiques, et de rechercher les lois suivant lesquelles ces rotations dépendent de la distance et de l'énergie des centres magnétiques qu'on fait agir sur les substances transparentes.

Diverses difficultés se présentent lorsqu'on veut aborder cette étude. Premièrement, dans les conditions habituelles des expériences, par exemple lorsque le fragment de substance transparente qu'on veut examiner est placé entre les branches de l'électro-aimant de M. Ruhmkorff, les divers points de ce fragment ne peuvent être regardés comme soumis à des influences magnétiques égales. Les propriétés optiques développées par le magnétisme doivent donc varier d'un point à l'autre, et l'observation ne peut constater que le résultat d'un ensemble d'actions inégales. Un fragment de dimensions finies ne peut être assimilé à un fragment de dimensions infiniment petites, à l'inverse de ce qui a lieu dans les recherches optiques ordinaires; et la loi

(1) *Philosophical Magazine*, 3e série, tome XXVII, page 469, année 1846.

(2) *Giornale dell' I. R. Instituto Lombardo*, tome IV, nouvelle série; année 1853.

(3) *Traité de l'Électricité*, tome I, page 553 de l'édition française.

élémentaire des phénomènes, c'est-à-dire la seule loi qu'il importe de déterminer, ne peut être déduite immédiatement des observations.

En second lieu, les propriétés optiques développées dans une tranche élémentaire de la substance transparente dépendent elles-mêmes d'un ensemble très-complexe de circonstances. L'électro-aimant est, en effet, un système de centres magnétiques dont la distribution n'est pas exactement connue; les propriétés acquises par une tranche élémentaire de la substance transparente dépendent évidemment de la distance de ces centres et des quantités de magnétisme libre qui y sont accumulées, et la loi qu'il s'agit de déterminer est celle qui s'observerait si l'action magnétique émanait d'un centre unique dont on ferait varier la distance et la puissance. Comme, afin de donner aux phénomènes une grandeur qui les rende accessibles à l'observation, on est forcé de placer la substance transparente très-près de l'électro-aimant, il n'est pas permis de supposer que l'action puisse être assimilée à celle d'un pôle unique ou de deux pôles, suivant que l'électro-aimant est à une ou à deux branches. On ignore d'ailleurs, à cause de la forme assez compliquée des appareils, quelle est, dans l'électro-aimant, la position des pôles.

Pour écarter les difficultés qui tiennent à l'inégalité d'action optique des diverses couches d'une même substance transparente, j'ai pensé qu'il suffirait de faire usage d'un artifice employé par divers auteurs, notamment par M. Faraday et par M. Plücker, dans l'étude des attractions et des répulsions diamagnétiques. Si l'on adapte aux deux extrémités d'un électro-aimant deux grosses armatures en fer doux, qui présentent en regard l'une de l'autre deux larges faces verticales, l'espace compris entre ces faces verticales devient ce que M. Faraday appelle *un champ magnétique d'égale intensité;* c'est-à-dire une molécule de

fluide magnétique (1), placée partout où l'on voudra dans cet espace, excepté au voisinage de ses limites, est soumise à un système d'actions dont la résultante varie très-peu en grandeur et en direction. En effet, les deux surfaces terminales des armatures sont chargées de la plus grande partie des fluides magnétiques libres (ainsi que l'expérience le fait voir), et ces fluides y sont distribués à peu près uniformément, quoique avec une tendance à s'accumuler vers les bords. Si l'on conçoit d'abord une molécule magnétique placée au centre de cet espace, elle sera soumise à un système de forces dont la résultante aura une certaine grandeur, et dont la direction sera, par raison de symétrie, la droite qui réunit les centres des deux surfaces terminales, c'est-à-dire la droite qu'on appelle généralement ligne des pôles. Si l'on conçoit que la molécule magnétique s'écarte de cette position, en s'éloignant de l'une des armatures elle se rapprochera de l'autre; en se rapprochant d'un bord d'une armature, elle s'éloignera du bord opposé; par conséquent, à mesure que certaines actions deviendront plus intenses ou plus inclinées sur la ligne des pôles, d'autres deviendront moins intenses ou moins inclinées. On conçoit donc que, dans une certaine région, il puisse s'établir une compensation à peu près complète, de telle façon que, comme on vient de le dire, la résultante demeure à très-peu près constante en grandeur et en direction. C'est à l'expérience de montrer dans quel cas cette condition est satisfaite.

L'exactitude de ces remarques n'est évidemment en rien subordonnée à la loi particulière des actions magnétiques, qui est la loi du carré des distances. Par conséquent, sans connaître la loi suivant laquelle se développent les propriétés optiques des substances transparentes sous l'in-

---

(1) Il est à peine besoin de dire que si j'emploie les expressions de fluide magnétique et autres semblables, c'est uniquement pour représenter plus commodément les phénomènes, et sans rien préjuger au sujet de la théorie du magnétisme.

fluence du magnétisme, comme on sait que cette loi implique une variation avec la distance, on peut présumer qu'en plaçant une substance transparente entre deux armatures semblables à celles dont il vient d'être parlé, il s'établira pour les divers points de la substance des compensations du même genre, et que les diverses tranches infiniment petites dont on peut la concevoir formée acquerront toutes des propriétés optiques très-sensiblement identiques. L'expérience confirme complétement cette prévision.

Je suis en effet parvenu, sans difficulté, à réaliser les conditions dont il s'agit en munissant un électro-aimant de Ruhmkorff d'armatures convenables. Cet électro-aimant était formé de deux cylindres en fer doux, AB, A′B′, de $0^m,20$ de longueur sur $0^m,075$ de diamètre, percés suivant leur axe d'un canal étroit pour livrer passage à la lumière, environnés chacun d'environ 250 mètres de fil de cuivre de $2^{mm},5$ de diamètre, et réunis par les pièces de fer P et P′, *fig.* 1, *Pl. III* (1); ces pièces pouvaient glisser à volonté le long de la pièce de fer RS et être fixées dans une position déterminée à l'aide des vis V, V′. Aux deux extrémités B et A′ des branches horizontales, j'ai vissé deux cylindres en fer doux F, F′ de $0^m,05$ de hauteur sur $0^m,14$ de diamètre, percés d'un canal étroit suivant leur axe, et j'ai reconnu que lorsque la distance entre les faces terminales de ces armatures n'était ni trop grande ni trop petite, lorsqu'elle était comprise par exemple, entre 50 et 90 millimètres, une substance transparente placée dans l'espace intermédiaire acquérait les mêmes propriétés optiques, quelle que fût sa situation, pourvu qu'elle ne fût pas extrêmement voisine de l'une ou de l'autre des deux armatures. En effet, faisant passer à travers l'appareil un faisceau de lumière solaire, j'ai placé

(1) La *fig.* 1 étant un dessin géométral de l'appareil, les deux cylindres en fer doux y sont évidemment cachés par le fil de cuivre qui les recouvre; on a seulement indiqué par des lignes interrompues le canal intérieur, et par une ligne ponctuée MN l'axe de ce canal.

sur le trajet de ce faisceau un parallélipipède de verre pesant, j'ai développé le magnétisme de l'électro-aimant et j'ai fait tourner le prisme biréfringent qui me servait d'analyseur, jusqu'à ce que mon œil aperçût la teinte violacée connue des physiciens sous le nom de *teinte sensible* ou *teinte de passage;* j'ai alors déplacé le parallélipipède de verre pesant parallèlement à lui-même (afin que la lumière polarisée en traversât toujours la même épaisseur): tant que je ne l'ai pas amené presque au contact de l'une ou de l'autre armature, la teinte de passage n'a souffert aucune modification. L'expérience réussit également bien avec les autres substances dont j'ai fait usage dans mes recherches.

Ainsi, dans mon appareil, l'espace compris entre les deux armatures terminales était tellement constitué, qu'un fragment de substance transparente placé en un point quelconque de cet espace, excepté au voisinage de ses limites, était partout modifié de la même manière. Les propriétés optiques de ce fragment étaient donc les mêmes en tous les points de sa masse, et par conséquent elles étaient les mêmes (sauf la grandeur de la rotation) que celles d'un élément infiniment petit. En même temps, cet espace était ce que M. Faraday appelle un champ magnétique d'égale intensité. En effet, en faisant usage d'un moyen qui sera indiqué plus loin, j'ai constaté que la résultante des actions qu'exercerait l'électro-aimant sur une molécule de fluide magnétique située en un point quelconque de cet espace, était sensiblement constante en grandeur et en direction, tant que la molécule n'était pas très-voisine des limites: par exemple, dans une série d'expériences, la distance des faces terminales des armatures étant successivement de 50, de 60 et de 90 millimètres, j'ai mesuré la résultante qui vient d'être définie, au centre C de l'espace intermédiaire, *fig.* 1; j'ai trouvé les nombres 134,12, 116,33 et 86,17; je l'ai mesurée au point D situé sur l'axe et à 15 millimètres de distance d'une des armatures, j'ai trouvé les nombres 133,87, 116,75 et 86,00;

je l'ai mesurée en un point E situé à 25 millimètres de l'axe et dans le plan médian, et j'ai trouvé les nombres 133,5, 116,00 et 85,5. Les différences des valeurs correspondantes à une même position des armatures sont assez petites pour qu'on en puisse conclure que, dans l'intérieur d'une région de dimensions au moins égales à celles des substances transparentes soumises à l'expérience, la résultante des actions qui seraient exercées sur une molécule de fluide magnétique libre ne varie pas d'un centième de sa valeur, c'est-à-dire d'une fraction qui représente à peu près le degré de précision qu'on peut atteindre dans les expériences.

Pour abréger le discours, dans tout ce qui va suivre j'appellerai *action magnétique en un point donné*, la résultante qui vient d'être définie.

Cette constance simultanée de l'action magnétique et des propriétés optiques conduisait naturellement à une conjecture assez simple que l'expérience a entièrement confirmée, et dont la confirmation a fait disparaître la deuxième difficulté que je signalais plus haut. On pouvait, en effet, se demander si la grandeur du pouvoir rotatoire développé dans une substance transparente ne dépendrait pas uniquement de la grandeur de l'action magnétique considérée dans l'espace occupé par la substance. En effet, ces deux quantités sont simultanément constantes et variables; d'ailleurs toutes les actions extérieures d'un aimant, son action magnétisante, son action inductrice, son action sur un élément de courant, dépendent uniquement de l'action qu'il exercerait sur une molécule de fluide magnétique. Il est donc assez probable que l'action en vertu de laquelle il développe le pouvoir rotatoire dans les substances transparentes, doit dépendre uniquement de la même quantité. S'il en est ainsi, il n'y aura plus à s'inquiéter de la distribution du magnétisme libre de l'électro-aimant; il n'y aura plus à rechercher séparément l'influence des variations d'intensité de l'aimantation et l'influence des variations de

distance. On mesurera, d'une part, l'action optique de la substance transparente, et, d'autre part, une grandeur qui représente à la fois en chaque point l'effet des variations de distance et l'effet des variations d'intensité; on aura donc tenu compte d'un seul coup de l'influence de ces deux causes et on pourra déterminer la loi élémentaire des phénomènes, sans aucune de ces hypothèses arbitraires et inexactes auxquelles on eût été nécessairement conduit si, par exemple, on eût voulu déduire la loi relative à l'influence de la distance d'expériences où l'on aurait fait varier la distance du corps transparent à l'extrémité d'une des branches de l'électro-aimant.

L'expérience a, comme on le verra plus loin, confirmé cette prévision, et pour obtenir la loi élémentaire que l'on cherchait, il a suffi de mesurer simultanément le phénomène optique et l'action magnétique.

La mesure du phénomène optique n'a été qu'une application des méthodes connues de tous les physiciens, employées sous la forme qui m'a semblé la plus convenable aux conditions particulières de mes expériences. Un faisceau de lumière solaire, réfléchi par un héliostat dans la chambre obscure où j'expérimentais, se polarisait en traversant un prisme de Nichol fixé à l'entrée du canal qui traversait l'électro-aimant dans la direction de son axe. A l'autre extrémité du même canal, le faisceau de lumière rencontrait un diaphragme très-étroit, et la portion qui émergeait venait tomber sur l'appareil analyseur placé à quelque distance. Cet appareil, construit par M. Brunner, se composait d'une petite lunette portant un prisme analyseur en avant de l'objectif et susceptible de tourner autour de son axe. La rotation de la lunette et de l'analyseur pouvait se mesurer à une minute près, à l'aide d'un système de deux cercles concentriques, dont le premier, fixe avec le support de l'appareil, était divisé en degrés et tiers de degrés, et l'autre, mobile avec la lunette, portait deux verniers

opposés donnant la minute. Une vis de rappel permettait de faire tourner la lunette très-lentement. La précision qu'il a été possible de donner aux expériences a montré qu'aucune de ces dispositions n'était superflue. La lunette était encore susceptible de deux mouvements de rotation, l'un vertical, l'autre horizontal, afin qu'il fût toujours possible d'amener son axe dans la direction du faisceau de lumière. L'analyseur était tantôt un prisme biréfringent de spath achromatisé pour le rayon ordinaire, tantôt un prisme de Rochon. En mettant la lunette au point, de manière à apercevoir nettement l'image du diaphragme, on voyait deux images à travers le prisme de spath, et quatre images à travers le prisme de Rochon; savoir deux images principales et deux images secondaires dues à l'imperfection de la construction. En choisissant convenablement la distance de la lunette et le diamètre du diaphragme, on pouvait s'arranger de manière qu'il ne restât dans le champ de la vision que l'image dont on voulait suivre les variations, condition indispensable à l'exactitude des expériences. J'avais pris un diaphragme de 3 millimètres de diamètre et je plaçais la lunette à $0^{m},80$ de distance.

J'ai fait d'ailleurs usage de deux méthodes qui m'ont donné des résultats parfaitement concordants : tantôt j'ai employé la lumière homogène et j'ai déterminé la position du plan de polarisation, en observant l'extinction complète de l'image extraordinaire; tantôt j'ai employé la lumière blanche et j'ai eu recours à l'observation de la teinte de passage.

Pour expérimenter sur la lumière homogène, je n'ai fait usage ni du verre rouge qui m'eût donné de trop petites déviations (1), ni de la lampe monochromatique, qui m'eût fourni une trop faible lumière. J'ai employé une dissolu-

(1) On sait en effet que la rotation du plan de polarisation due à l'action magnétique varie avec la longueur d'ondulation, à peu près comme la rotation produite par le quartz et par les liquides organiques. Elle est donc la plus petite possible pour les rayons rouges.

tion de sulfate de cuivre dans le carbonate d'ammoniaque, qui, prise sous une épaisseur de quelques centimètres, ne laisse passer que les rayons indigos très-voisins de la raie G. Si l'on veut que la lumière transmise ait une intensité suffisante, il est indispensable d'opérer avec la lumière solaire. On obtient, à l'aide de ce procédé, des rotations du plan de polarisation à peu près deux fois plus grandes qu'en opérant avec la teinte de passage; mais l'appréciation de l'extinction ne se fait pas toujours avec beaucoup d'exactitude et dépend singulièrement de l'état de sensibilité de l'œil. Je déterminais les deux positions de l'analyseur qui faisaient disparaître l'image du diaphragme par deux mouvements de sens opposé; mais, comme entre les deux disparitions il fallait éclairer la graduation pour lire la position de l'analyseur, et que cette circonstance pouvait modifier la sensibilité de l'œil, je ne prenais pas la moyenne de ces deux observations comme correspondant à la position du plan de polarisation. Je faisais au moins quatre observations, le plus souvent même six ou huit; ces diverses observations différaient ordinairement entre elles d'une dizaine de minutes: cependant assez souvent les différences se sont élevées jusqu'à trente minutes.

L'observation de la teinte de passage m'a donné en général plus de précision que l'observation de l'extinction de la lumière homogène, et je l'ai beaucoup plus fréquemment employée. En effet, bien que la teinte de passage résulte de l'extinction des rayons les plus intenses du spectre, c'est-à-dire des rayons jaunes moyens, et soit par conséquent beaucoup moins déviée que le plan de polarisation des rayons indigos, cette petitesse de la déviation est plus que compensée par l'exactitude avec laquelle l'œil apprécie les variations de couleur au voisinage de la teinte de passage. J'ai dû encore employer, dans ce cas, la lumière solaire, à cause des conditions particulières aux phénomènes que j'étudiais. La rotation des plans de polarisation

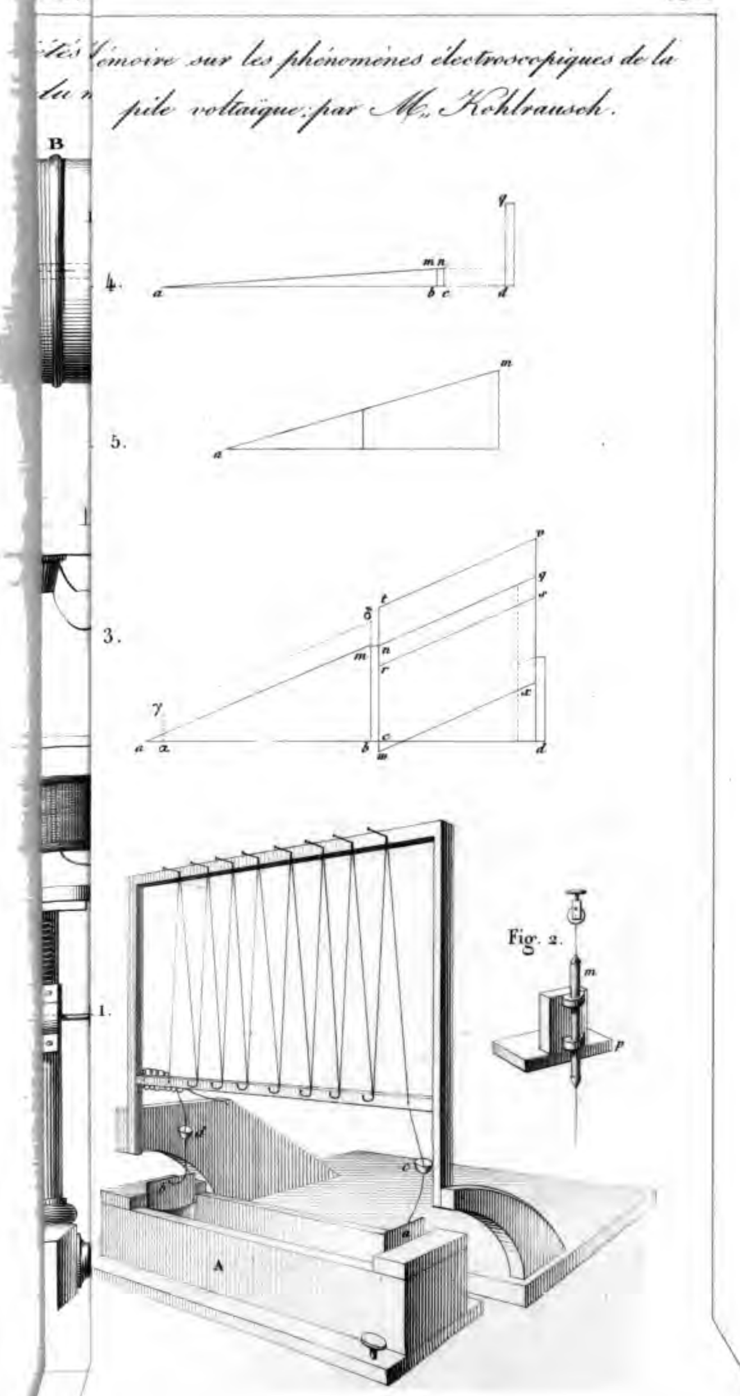
des diverses couleurs étant toujours très-petite, leur dispersion était très-petite aussi, et par conséquent lorsque l'analyseur avait la position convenable pour éteindre complétement les rayons jaunes moyens, il éteignait en très-grande partie les autres rayons du spectre, de façon que la teinte de passage n'était produite que par une très-petite partie de la lumière incidente. Si donc cette lumière n'eût pas été extrêmement intense, la teinte de passage eût été impossible à discerner, et l'œil n'eût aperçu qu'un minimum de lumière si faible, que toute coloration lui aurait échappé. Je n'ai pas besoin d'ajouter qu'on aurait dû opérer tout autrement si l'on avait eu à mesurer de grandes rotations, comme celles que produisent le quartz ou les liquides organiques sous de grandes épaisseurs; dans ce cas, l'usage de la lumière solaire n'eût fait qu'éblouir l'œil et rendre toute observation de la teinte de passage complétement inexacte. Je déterminais toujours quatre fois l'azimut de la teinte de passage, deux fois en partant du rouge et deux fois en partant du violet. Il n'y avait pas en général plus de quatre à cinq minutes de différence entre ces quatre observations. On en pouvait donc regarder la moyenne comme certaine à deux ou trois minutes près.

Quant à la mesure de l'action magnétique, ce n'a été qu'après plusieurs tentatives infructueuses que je me suis trouvé en possession d'un procédé satisfaisant. La première idée qui se présentait à l'esprit était de faire osciller, dans l'espace intermédiaire aux armatures, une aiguille d'acier, fortement trempée, aimantée à saturation. Le carré du nombre d'oscillations effectuées en un temps donné eût servi de mesure à l'action magnétique. Ce procédé eût été suffisamment exact si l'on n'avait eu à mesurer que de faibles actions, incapables d'altérer l'état magnétique de l'aiguille; mais les puissants électro-aimants nécessaires dans mes expériences auraient considérablement affecté le magnétisme de l'aiguille, et les observations n'auraient été en aucune

façon comparables. Ni la trempe des aiguilles, ni l'aimantation à saturation n'eussent été une garantie suffisante, l'état magnétique d'une aiguille quelconque aimantée à saturation pouvant, comme on sait, éprouver un changement temporaire lorsqu'on l'approche d'un aimant énergique.

J'ai essayé, sans plus de succès, de faire usage des actions exercées par l'électro-aimant sur une substance non aimantée, magnétique ou non magnétique. Sous l'influence d'un électro-aimant, un barreau d'une substance magnétique acquiert une aimantation temporaire, et si la substance est dépourvue de force coercitive, on admet que cette aimantation est proportionnelle à l'action magnétique. Il suit de là que l'action exercée par l'électro-aimant sur le barreau est proportionnelle au carré de l'action magnétique, et il ne reste qu'à la mesurer par les procédés connus, c'est-à-dire par la torsion ou par les oscillations. S'il s'agit d'une substance diamagnétique, bien qu'on ne sache pas au juste de quelle manière les phénomènes se passent, il paraît hors de doute qu'il se développe une sorte de polarité ou d'aimantation temporaire, et l'on admet en conséquence que l'action exercée par l'électro-aimant est encore proportionnelle au carré de l'action magnétique. Malheureusement, dans l'un et l'autre cas, la loi dont il s'agit n'est qu'une loi approximative, suffisamment exacte lorsqu'on veut, par exemple, corriger l'effet dû à de petites variations de la puissance d'un électro-aimant, mais qui ne peut être la base d'un procédé satisfaisant, destiné à mesurer des actions magnétiques qui varient entre des limites un peu étendues. Dans les substances magnétiques, il existe toujours une force coercitive sensible qui est incompatible avec une loi aussi simple; dans les substances diamagnétiques, rien n'indique jusqu'à présent l'existence d'une force coercitive, mais les seules expériences que l'on possède, en particulier celles de M. Edmond Becquerel, ne donnent qu'une loi approximative. Je n'avais donc rien à

Mémoire sur les phénomènes électroscopiques de la pile voltaïque; par M. Kohlrausch.





tirer de ce procédé, bien que je doive reconnaître qu'il peut servir utilement dans plusieurs cas; il peut être employé, par exemple, à vérifier la constance de l'action magnétique dans un espace déterminé, car cette recherche est indépendante de la forme exacte de la loi qui représente l'action de l'électro-aimant sur un barreau magnétique ou diamagnétique. Dans mes expériences, au contraire, la connaissance de cette loi eût été indispensable.

J'ai pensé à mesurer l'action de l'électro-aimant sur un petit solénoïde suspendu entre ses branches. En faisant usage du mode de suspension bifilaire employé par M. Wilhelm Weber dans ses recherches électrodynamiques, cette méthode n'eût pas offert de grandes difficultés. La disposition de mes appareils ne m'a pas permis de l'appliquer; d'ailleurs elle eût été moins simple et moins commode que la méthode suivante, à laquelle je me suis définitivement arrêté.

Cette méthode est fondée sur une conséquence remarquable qu'on peut déduire des lois de l'induction établies par MM. Neumann et Wilhelm Weber. Dans son premier Mémoire sur la théorie mathématique des courants induits (1), M. Neumann a donné la formule qui représente la force électromotrice développée par un pôle magnétique dans un conducteur fermé, qu'on déplace d'une manière quelconque. Si l'on regarde le pôle magnétique comme le sommet d'un cône ayant pour base le conducteur fermé, la force électromotrice développée par un déplacement infiniment petit du courant est proportionnelle à la variation infiniment petite de l'ouverture angulaire du cône, et par conséquent la somme des forces électromotrices développées par un déplacement fini est proportionnelle à la différence de la valeur initiale et de la valeur finale de cette

(1) *Mémoires de l'Académie de Berlin* pour l'année 1845.

ouverture angulaire (1). Nous appellerons cette somme *force électromotrice totale*. On peut déduire de ce théorème la conséquence suivante : *Si, dans un espace où l'action magnétique est constante en grandeur et en direction, on dispose un conducteur circulaire de manière que son plan soit parallèle à la direction de l'action magnétique, et si on le fait tourner de 90 degrés autour d'un axe perpendiculaire à cette direction, la force électromotrice totale développée est exactement proportionnelle à la grandeur de l'action magnétique.*

Cette conséquence serait évidente si l'action magnétique était simplement due à un ou à deux pôles très-éloignés. Pour la démontrer dans le cas général, considérons un conducteur plan C, *fig.* 2, et un pôle magnétique M, et supposons que le conducteur éprouve un déplacement quelconque qui le fasse passer de la position C à la position C'. Appelons μ la quantité de magnétisme accumulée au point M, $d^2\omega$ l'aire d'un élément infiniment petit o de l'étendue plane environnée par le conducteur, r et r' les deux distances successives oM et o'M de cet élément au point M, φ et φ' les angles des droites oM et o'M avec la normale au conducteur; la force électromotrice totale aura pour expression

$$\mu\left(\int\frac{d^2\omega}{r^2}\cos\varphi-\int\frac{d^2\omega}{r'^2}\cos\varphi'\right).$$

Si le conducteur fermé est soumis à l'action d'un nombre quelconque de pôles magnétiques, les forces électromotrices, respectivement développées par ces divers pôles, s'a-

(1) M. Neumann ne s'est pas occupé de démontrer directement par l'expérience les principes de sa théorie; il les a déduits par induction de la loi de Lenz. Mais on peut regarder les expériences de M. Weber, de M. Kirchhoff et de M. Riccardo Felici comme ayant mis hors de doute l'exactitude des formules relatives au cas des conducteurs fermés, le seul dont nous ayons à nous occuper ici.

jouteront, et leur somme sera représentée par

$$F = \sum \mu \left(\int \frac{d^2\omega}{r^2} \cos \varphi - \int \frac{d^2\omega}{r'^2} \cos \varphi' \right).$$

Cette équation peut évidemment se mettre sous la forme suivante :

$$F = \int d^2\omega \left(\sum \frac{\mu \cos \varphi}{r^2} - \sum \frac{\mu \cos \varphi'}{r'^2} \right).$$

Or, si on appelle R et R' les résultantes des actions que les pôles magnétiques exerceraient sur l'unité de fluide magnétique placée en o et en o', α et α' les angles de cette résultante avec la normale au conducteur, on aura

$$R \cos \alpha = \sum \frac{\mu \cos \varphi}{r^2}, \qquad R' \cos \alpha' = \sum \frac{\mu \cos \varphi'}{r'^2}.$$

Si, comme on le suppose, l'action magnétique est constante dans toute l'étendue du conducteur et de l'espace qu'il parcourt en se déplaçant, les deux résultantes R et R' seront constantes dans toute l'étendue du conducteur et égales entre elles. On aura, en appelant ω l'aire totale du conducteur,

$$F = \omega R (\cos \alpha - \cos \alpha').$$

Soient $\alpha = 0$, $\alpha' = 90^\circ$; il vient

$$F = \omega R ;$$

c'est-à-dire, si le plan du conducteur fermé est d'abord perpendiculaire et ensuite parallèle à l'action magnétique, la force électromotrice totale est proportionnelle à l'aire du conducteur et à cette action magnétique elle-même.

Pendant le déplacement du conducteur, le courant induit est à chaque instant proportionnel à la force électromotrice développée dans le conducteur, et par conséquent il passe par une section quelconque du fil induit une quantité d'électricité proportionnelle à cette force. Il suit de là que la quantité totale d'électricité qui passe par une section quel-

conque du fil pendant toute la durée du mouvement est proportionnelle à la force électromotrice totale. Elle est donc proportionnelle à l'action magnétique dans le cas qui vient d'être considéré. Or, cette quantité totale d'électricité est précisément la seule donnée relative au courant induit que l'on puisse mesurer à l'aide du galvanomètre : on la désigne souvent, mais à tort, sous le nom d'intensité du courant induit; nous la désignerons simplement par l'expression *courant induit*, et la proposition démontrée plus haut pourra s'énoncer en disant que, sous les conditions déjà définies, le courant induit est proportionnel à l'action magnétique.

Par conséquent, si l'on conçoit un système de conducteurs circulaires constituant une bobine dont les dimensions n'excèdent pas celles de l'espace où l'action magnétique est constante, une rotation de 90 degrés autour d'un axe perpendiculaire à la direction de l'action magnétique développera un courant induit proportionnel à l'action magnétique. Si le mouvement s'effectue très-rapidement, le courant induit se mesurera sans difficulté à l'aide du galvanomètre, et l'action magnétique se trouvera ainsi déterminée (1).

J'ai donc fait construire une petite bobine susceptible de tourner autour d'un de ses diamètres, et afin de donner aux phénomènes toute l'intensité possible, j'ai pris le fil de la bobine de dimensions telles que sa résistance fût à peu près celle du fil du galvanomètre dont il sera question plus loin (2). A cet effet, 23 mètres de fil de cuivre recouvert de soie de $0^{mm},5$ de diamètre ont été enroulés de manière

(1) M. Weber a fondé sur les mêmes principes une méthode très-remarquable pour comparer les deux composantes de l'action magnétique terrestre et déterminer ainsi la valeur de l'inclinaison. M. Faraday s'est servi de procédés analogues pour étudier la distribution des forces magnétiques autour d'un aimant.

(2) Cette condition se déduit aisément des lois de Ohm. Soient, en effet, L la résistance du galvanomètre, λ celle d'une couche de spires de la bobine contenues dans le même plan, n le nombre de ces couches, f la force électro-

à former une bobine de 28 millimètres de diamètre extérieur, 12 millimètres de diamètre intérieur et 15 millimètres de hauteur. Cette bobine a été montée sur un support en cuivre représenté *fig.* 3, qui se fixait sur l'électro-aimant au milieu de l'intervalle des deux branches. A l'aide du bouton B on pouvait faire tourner la bobine C de 90 degrés autour de la ligne ponctuée FG, et par suite de la disposition de l'appareil, l'axe de rotation se trouvait perpendiculaire à la ligne des pôles, c'est-à-dire à la direction de l'action magnétique. Les substances transparentes soumises à l'expérience se plaçaient sur la pièce de cuivre L, fixée sur le support au-dessus de la bobine. La tige A pouvant s'élever ou s'abaisser à l'aide d'un mouvement de crémaillère que la vis D faisait marcher, on amenait à volonté au même point la substance transparente ou la bobine. On arrêtait la tige A dans une position déterminée par la vis H.

Les extrémités du fil de la bobine communiquaient avec

---

motrice développée dans une couche; le courant induit aura pour expression

$$\frac{nf}{n\lambda + L}.$$

Si les dimensions de la bobine sont données, en faisant varier le diamètre du fil, on fera varier en raison inverse le nombre des couches qu'on pourra disposer dans la hauteur et la longueur du fil dont chaque couche est formée. On aura donc, en désignant par d le diamètre, $n = \frac{k}{d}$, et comme la résistance d'une couche de spires est proportionnelle à la longueur et en raison inverse du carré du diamètre, on aura $\lambda = \frac{h}{d^3}$. D'autre part, comme la somme des forces électromotrices développées dans une couche est proportionnelle à la longueur du fil, on pourra poser $f = \frac{g}{d}$. En substituant ces valeurs, l'expression précédente devient

$$\frac{kg\,d^2}{kh + L\,d^4},$$

et son maximum est donné par la relation $kh - L\,d^4 = 0$. Comme d'ailleurs $\frac{kh}{d^4}$ n'est autre chose que la résistance de la bobine, on voit que cette résistance doit être égale à celle du galvanomètre.

celles d'un galvanomètre construit suivant le système de M. Wilhelm Weber. On sait que les dispositions adoptées par ce physicien ont pour objet de permettre de réduire les déviations de l'aiguille aimantée à une très-petite amplitude en suppléant à la petitesse de ces déviations par l'exactitude de la mesure. A cet effet, l'aiguille du galvanomètre est suspendue, par l'intermédiaire d'un cadre en cuivre, à un miroir vertical, placé au-dessus du cadre du galvanomètre, et suspendu lui-même à l'extrémité inférieure du faisceau de fils de soie sans torsion qui soutient tout le système. A quelque distance du miroir, et à peu près dans le même plan horizontal, on place une règle divisée en millimètres, au-dessus de laquelle est une lunette; on regarde, à l'aide de cette lunette, l'image de la règle réfléchie dans le miroir, et, en déplaçant convenablement la règle et la lunette, on s'arrange de manière que l'image de la division qui se trouve sur la règle, au-dessous de l'axe de la lunette, soit vue en coïncidence avec le fil vertical du réticule, l'aiguille aimantée étant dans sa position d'équilibre. L'axe de la lunette est alors normal au miroir; comme il est d'ailleurs perpendiculaire à la règle divisée, il est facile de voir que si l'aiguille et le miroir qui en est solidaire se déplacent d'un angle quelconque, l'image de la règle éprouvera dans la lunette un déplacement égal au double de la tangente de l'angle dont le miroir aura tourné, cette tangente étant prise sur un cercle dont le rayon serait égal à la distance du miroir à la règle. Il en est encore de même si l'axe de la lunette n'est pas parfaitement normal au miroir, pourvu que l'angle dont se déplace le système soit assez petit. En augmentant la distance de la règle au miroir, on augmente en quelque sorte indéfiniment la sensibilité du procédé de mesure, pourvu que la lunette ait un pouvoir grossissant capable de faire voir nettement les divisions. Dans mes expériences, la distance la plus commode m'avait paru celle de $1^m,25$; on voit qu'à chaque division

de l'échelle graduée répondait un déplacement angulaire de 80 secondes environ, et comme on appréciait aisément le quart d'une division, la précision des mesures atteignait 20 secondes.

Dans mon instrument, l'aiguille aimantée était un gros barreau d'acier, de $0^m,3$ de longueur sur $0^m,015$ de diamètre; le fil galvanométrique avait 100 mètres de longueur et 1 millimètre de diamètre, et était enroulé sur un cadre ovale en cuivre jaune de $0^m,15$ de longueur sur $0^m,10$ de largeur. Le miroir métallique était un carré de $0^m,04$ de côté, et le faisceau de fil de soie sans torsion avait $0^m,35$ de longueur. A l'intérieur du cadre en laiton se trouvait un autre cadre en cuivre rouge, de même forme, mais de 1 centimètre d'épaisseur, destiné à amortir les oscillations de l'aiguille par l'action des courants induits que le mouvement de l'aiguille développait dans sa masse. J'ai confié la construction de cet instrument à M. Ruhmkorff, qui s'en est acquitté avec son habileté ordinaire.

Si l'on fait passer à travers le fil d'un tel galvanomètre un courant de très-courte durée, ce courant communique à l'aiguille une impulsion proportionnelle à l'intégrale des actions qu'il exerce pendant les instants successifs de sa durée, et, par conséquent, proportionnelle à la quantité totale d'électricité qu'il fait passer par une section quelconque du fil; c'est d'ailleurs cette quantité qui, comme on l'a vu plus haut, est la mesure de l'action magnétique exercée au point où se trouve la bobine d'induction. Si le mouvement de l'aiguille n'était contrarié par aucune résistance, elle exécuterait des oscillations entièrement comparables à celles d'un pendule dans le vide, et le sinus de la demi-déviation mesurerait rigoureusement l'impulsion initiale. En réalité, l'aiguille éprouve diverses résistances, parmi lesquelles la plus importante est celle qui provient de la réaction des courants induits développés dans le cadre de cuivre rouge et dans le fil galvanométrique lui-

même, et l'amplitude de ses oscillations décroît assez rapidement, de façon que la relation précédente n'a plus lieu. Mais si le décroissement des oscillations se fait en progression géométrique, et si la déviation initiale n'excède pas une certaine limite, on peut démontrer, d'après M. Weber, que le déplacement initial de l'image de la règle est proportionnel à l'impulsion initiale (1). Je me suis assuré, à diverses reprises, que ces conditions étaient satisfaites dans mon galvanomètre. En conséquence j'ai pris pour mesure du courant induit et de l'action ma-

---

(1) Soient en effet, à un instant donné, x la division de la règle dont l'image coïncide avec le fil vertical du réticule de la lunette, x_0 la division qui est en coïncidence lorsque l'aiguille est en repos, a la distance de l'aiguille au centre du miroir; $\frac{x - x_0}{a}$ sera la tangente du double de la déviation, et si cette déviation n'excède pas 4 degrés, on pourra prendre $\frac{x - x_0}{2a}$ pour la déviation elle-même, avec une erreur moindre que $\frac{1}{200}$. L'aiguille sera soumise, pendant son mouvement, à deux forces; savoir: l'action de la terre qui peut être regardée, avec la même approximation, comme proportionnelle à la déviation, et l'action des courants induits développés dans le cuivre, qu'on peut regarder comme proportionnelle à la vitesse angulaire du déplacement, tant que ce déplacement demeurant très-petit n'altère pas sensiblement la position relative du cadre en cuivre et de l'aiguille. En conséquence, si l'on appelle M le moment magnétique de l'aiguille, k son moment d'inertie par rapport à l'axe de suspension, C une constante particulière qui dépend à la fois des lois de l'induction et des dimensions de l'appareil, on aura l'équation du mouvement

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{M}{k}\left(x - x_0\right) + \frac{C}{k}\frac{dx}{dt} = 0,$$

dont l'intégrale est, en désignant par A et B deux constantes arbitraires,

$$x - x_0 = Ae^{-\frac{1}{2}\frac{C}{k}t} \sin\left(t - B\right)\sqrt{\frac{M}{k} - \frac{1}{4}\frac{C^2}{k^2}}.$$

La constante B est nulle, si l'on prend pour origine du temps l'instant où l'aiguille a quitté sa position d'équilibre. Si d'ailleurs on désigne par τ l'intervalle qui sépare deux passages successifs de l'aiguille par sa position d'équilibre, ou la durée d'une oscillation simple, et si l'on pose $\frac{1}{2}\frac{C}{k} = \frac{\lambda}{\tau}$,

gnétique le déplacement de l'image de la règle observé dans la lunette.

En supprimant le cadre elliptique de cuivre rouge, on augmenterait sans doute l'amplitude des déviations, mais on tomberait dans l'inconvénient qui rend si fastidieux l'usage des galvanomètres à une seule aiguille, telles que les bous-

---

on mettra la relation précédente sous la forme

$$x - x_0 = A e^{-\frac{\lambda}{\tau} t} \sin \pi \frac{t}{\tau}.$$

Les amplitudes des écarts successifs de l'aiguille s'obtiendront sans difficulté; les écarts maximum auront lieu aux moments où la vitesse de l'aiguille sera nulle, par conséquent lorsqu'on aura

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\pi}{\tau} A e^{-\frac{\lambda}{\tau} t} \cos \pi \frac{t}{\tau} - \frac{\lambda}{\tau} A e^{-\frac{\lambda}{\tau} t} \sin \pi \frac{t}{\tau} = 0,$$

$$\text{tang}\, \pi \frac{t}{\tau} = \frac{\pi}{\lambda}.$$

Si l'on désigne par t_1 la plus petite racine de cette équation, les racines suivantes seront $t_1 + \pi$, $t_1 + 2\pi \ldots$; les valeurs correspondantes de $x - x_0$ ou les amplitudes des écarts successifs seront

$$x_1 - x_0 = \frac{\pi}{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} . A e^{-\frac{\lambda}{\tau} t_1},$$

$$x_2 - x_0 = \frac{\pi}{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} . A e^{-\frac{\lambda}{\tau} (t_1 + \pi)},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

et il est visible que ces valeurs décroissent en progression géométrique. D'autre part, si l'on fait $t = 0$ dans l'expression de la vitesse, on obtient pour valeur de la vitesse initiale

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = \frac{\pi}{\tau} A.$$

La constante A est donc proportionnelle à la vitesse initiale, c'est-à-dire à l'impulsion communiquée par le courant induit, mais elle est aussi proportionnelle à l'expression de $x_1 - x_0$ ou de l'amplitude du premier écart; la proportionnalité admise entre l'impulsion initiale et le premier écart est donc exacte, si les hypothèses qui ont servi à établir l'équation différentielle sont suffisamment approchées, et l'on est certain qu'il en est ainsi lorsque l'observation vérifie la loi du décroissement des amplitudes en progression géométrique.

soles des sinus et des tangentes que l'on construit ordinairement. L'aiguille, déviée par l'impulsion d'un courant, ne reviendrait au repos qu'au bout de plusieurs minutes; la moindre cause accidentelle lui communiquerait un mouvement qui serait également très-long à disparaître, de façon que les observations successives seraient nécessairement séparées par un intervalle considérable. Au contraire, dans l'instrument de M. Weber, l'influence des courants induits dans le cadre de cuivre amortit les oscillations de l'aiguille, et la fixe dans sa position d'équilibre avec une promptitude qui paraît surprenante à tous ceux qui l'observent pour la première fois. L'effet des petites oscillations accidentelles est détruit presque immédiatement, et rien n'empêche que les observations se succèdent à des intervalles très-rapprochés (1).

(1) Cet avantage est rendu plus sensible encore à l'aide d'une ingénieuse modification dont M. Ruhmkorff a eu l'idée. Cette modification consiste à évider le barreau aimanté, de manière à en diminuer beaucoup le moment d'inertie, sans altérer sensiblement le moment magnétique. Il résulte évidemment de là que l'amortissement des oscillations doit être beaucoup plus rapide; les formules développées dans la note précédente donnent l'expression mathématique de cette différence, et l'expérience la fait très-évidemment ressortir. M. Ruhmkorff avait joint deux barreaux aimantés différents au galvanomètre qu'il avait construit pour mes expériences: l'un était plein et l'autre creux; tous deux, d'ailleurs, étaient aimantés à saturation et avaient les mêmes dimensions extérieures. Avec le barreau plein, les amplitudes des oscillations décroissaient suivant une progression géométrique dont la raison était égale à 0,646; avec le barreau creux, la progression géométrique avait pour raison 0,477. Voici deux séries d'observations relatives à ces deux barreaux: n désigne le numéro d'ordre de chaque écart observé de part et d'autre de la position d'équilibre; α l'amplitude de l'écart; r le rapport d'un écart au précédent.

Barreau plein.

n		α	r
1	+	179,0	
2	—	116,0	0,648
3	+	75,0	0,646
4	—	48,5	0,646
5	+	31,75	0,654
6	—	20,25	0,638
Moyenne			0,646

Barreau creux.

n		α	r
1	+	180,0	
2	—	83,5	0,475
3	+	41,25	0,482
4	—	19,5	0,473
Moyenne......			0,477

Ainsi le mouvement du barreau creux s'amortit en trois oscillations,

Il est maintenant facile de comprendre comment se faisait chaque expérience. Je commençais toujours par déterminer la grandeur de l'action magnétique par deux ou trois observations du courant induit par la rotation de la petite bobine. Ensuite, faisant arriver, à l'aide du mouvement de la tige A, *fig.* 3, la substance transparente au point qu'occupait précédemment la bobine, je faisais tourner l'analyseur de manière à déterminer l'azimut de la teinte de passage si j'opérais avec la lumière blanche, ou l'azimut de l'extinction si j'opérais avec la lumière homogène; renversant le sens du courant [en ayant soin de ne pas interrompre le circuit (1)], je déterminais de nouveau ce même azimut. La différence des deux observations donnait évidemment le double de la rotation du plan de polarisation, si l'action magnétique n'avait pas sensiblement varié pendant l'expérience. Afin de m'en assurer, je mesurais l'action magnétique immédiatement après la détermination du second azimut, et je ne regardais comme bonnes que les expériences où les deux mesures de l'action magnétique ne différaient pas de leur valeur moyenne de plus d'un centième de cette valeur. C'est cette valeur moyenne que j'ai inscrite dans les tableaux qu'on trouvera plus loin. J'ai reconnu, comme les observateurs qui m'ont précédé, que le magnétisme de l'électro-aimant met un certain temps à se développer et à atteindre son maximum. Il ne faut donc pas commencer les expériences immédiatement après la fermeture du circuit voltaïque; c'est seulement après quelques instants que l'aimantation a pris une valeur qui ne varie pas sensiblement pendant la durée d'une expérience complète.

---

autant que le mouvement du barreau plein en cinq oscillations. Comme d'ailleurs les oscillations du barreau creux sont plus rapides que celles du barreau plein, l'avantage du barreau creux est rendu plus sensible encore.

(1) Cette précaution est utile pour ne pas provoquer des variations d'intensité dans le courant de la pile.

Le galvanomètre devant être placé à une grande distance de l'électro-aimant afin d'être soustrait à son influence, j'étais obligé d'employer un aide pour faire mouvoir la petite bobine, tandis que j'observais les mouvements du barreau aimanté. Je n'ai pas jugé utile de recourir à quelque disposition mécanique particulière, l'expérience m'ayant montré que, malgré les petites irrégularités qu'offre toujours un mouvement exécuté à l'aide de la main, les résultats de plusieurs observations consécutives étaient parfaitement concordants, pourvu que le mouvement fût très-rapide. Si, par hasard, le mouvement était trop lent, ou s'il était exécuté en plusieurs temps, j'en étais averti par la marche de l'aiguille, et je recommençais l'expérience.

J'ai expérimenté seulement sur trois substances, le *verre pesant* de Faraday, le flint commun et le sulfure de carbone; mais ces trois substances diffèrent assez l'une de l'autre, pour qu'une loi qui leur convient également, puisse être regardée comme générale. J'avais à ma disposition deux échantillons de verre pesant : le premier, que M. de [illegible] me prêter, était un parallélipipède [illegible] millimètres de longueur sur 13 millimètres [illegible] deux bases et sur un couple de [illegible] qui appartient à la collection de [illegible] était un parallélipipède rectangle [illegible] dont les arêtes étaient respectivement [illegible] 20^{mm},0 et 12^{mm},5. Je désignerai [illegible] par n° 1 et n° 2. L'échantillon [illegible] parallélipipède à base carrée de [illegible] de côté, poli sur ses deux [illegible] latérales. Ces trois échantillons [illegible] exempts de trempe; mais en [illegible] support où ils étaient placés et en les [illegible], on amenait toujours sur le [illegible] une région où la trempe n'a[illegible], de façon qu'on pût éteindre

complétement la lumière incidente par une position convenable de l'analyseur, lorsque l'électro-aimant n'était pas aimanté. Le sulfure de carbone était contenu dans de petites cuves en verre fermées par des plaques de verre ordinaire; l'une de ces cuves avait 44 millimètres, et l'autre 31 millimètres de longueur. Je m'étais assuré d'avance que la rotation due aux plaques de verre terminales était tout à fait insensible.

La loi manifestée par l'ensemble des expériences a été très-simple. *Il y a proportionnalité entre l'action magnétique et la rotation du plan de polarisation.* Les tableaux suivants, qui ne renferment qu'une partie de mes expériences, donnent la démonstration de cette loi. F désigne dans ces tableaux l'action magnétique mesurée par la déviation immédiatement observée au galvanomètre, R le double de la rotation et Q la valeur du quotient $\frac{R}{F}$, lorsqu'on suppose R exprimé en minutes. Dans chaque tableau, les mots *lumière blanche* ou *lumière homogène* indiquent la manière dont s'est faite l'observation optique; l'épaisseur de la substance traversée par les rayons lumineux, est également indiquée.

Expériences sur le verre pesant n° 1.

I (1).

Lumière blanche.
Épaisseur 40^{mm}.

F	R	Q
143,37	9° 13′ 45″	3,86
115,00	7° 28′ 30″	3,90
112,37	7° 17′ 45″	3,89
87,75	5° 46′ 45″	3,95
63,62	3° 55′ 45″	3,71
Moyenne........		3,86

II (2).

Lumière homogène indigo.
Épaisseur 40^{mm}.

F	R	Q
157,5	16° 36′	6,32
119,0	13° 13′	6,66
109,62	11° 44′	6,42
Moyenne......		6,46

(1) Les centièmes de division et les secondes qu'on verra dans ces tableaux résultent du calcul des moyennes.

(2) Dans ces deux expériences, la distance de la règle divisée au miroir

Expériences sur le verre pesant n° 2.

III.

Lumière blanche.
Épaisseur 37mm,2.

F	R	Q
148,25	6° 55′ 15″	2,80
116,37	5° 28′	2,82
107,00	5° 9′ 30″	2,89
92,87	4° 26′	2,84
89,37	4° 20′	2,91
83,50	4° 4′ 20″	2,93
59,37	2° 57′ 15″	2,98
Moyenne........		2,88

IV.

Lumière blanche.
Épaisseur 26mm.

F	R	Q
143,81	4° 31′	1,88
109,62	3° 30′ 45″	1,92
85,37	2° 48′	1,97
Moyenne......		1,93

Expériences sur le flint commun.

V.

Lumière blanche.
Épaisseur 43mm,3.

F	R	Q
148,00	4° 40′ 45″	1,90
123,81	4° 2′ 30″	1,96
92,75	2° 57′ 15″	1,91
Moyenne........		1,92

Expériences sur le sulfure de carbone.

VI.

Lumière blanche.
Épaisseur 44mm.

F	R	Q
150,37	6° 16′ 15″	2,50
112,87	4° 37′ 30″	2,46
94,19	3° 55′	2,49
69,00	2° 54′	2,52
Moyenne........		2,49

VII.

Lumière blanche.
Épaisseur 31mm.

F	R	Q
149,62	4° 19′ 30″	1,73
113,5	3° 23′	1,78
93,5	2° 34′ 45″	1,65
Moyenne........		1,72

---

n'a pas été la même, de façon que les actions magnétiques inscrites dans les tableaux I et II ne sont pas mesurées avec la même unité.

VIII.

Lumière homog. indigo.
Épaisseur 44^{mm}.

F	R	Q
148,5	10°47′	4,37
124,5	9°29′30″	4,57
94,4	7°7′ 30″	4,53
Moyenne......		4,49

On voit, par ces tableaux, que l'action magnétique et la rotation peuvent varier dans le rapport de 1 à 3, en demeurant toujours proportionnelles. Il est de plus à remarquer que, dans chaque série d'expériences, on a fait varier l'action magnétique de deux manières, en faisant varier tantôt l'intensité du courant, tantôt la distance des branches de l'électro-aimant. On a employé de 4 à 20 éléments de Bunsen, et on a fait varier la distance entre les armatures de 50 à 90 millimètres, de manière que la distance de chacune de ces armatures au milieu de la substance transparente variât à peu près dans le rapport de 1 à 2. Afin de montrer que, dans l'un et l'autre cas, la loi a été la même, et aussi pour donner une idée de l'accord des observations individuelles dont les tableaux précédents ne contiennent que les moyennes, je rapporterai ici le détail complet des expériences I et VI.

Expérience n° I.

Verre pesant n° 1 ; épaisseur 40^{mm}.
On fait usage de la lumière blanche.
Distance entre les armatures : 60^{mm}; 20 éléments de Bunsen.
On mesure l'action magnétique; deux observations consécutives donnent les nombres :

143,0
143,5

Moyenne.... 143,25

Azimut de la teinte de passage.

	182° 29′
	182° 30′
	182° 27′
	182° 29′
Moyenne....	182° 28′ 45″

Azimut de la teinte de passage après l'inversion du courant.

	191° 41′
	191° 37′
	191° 44′
	191° 44′
Moyenne....	191° 42′ 30″

Seconde détermination de l'action magnétique.

	144
	143
Moyenne......	143,5

Rotation double : 9° 13′ 45″ ; action magnétique : 143,37 ; rapport : 3,86.

Distance entre les armatures : 80mm ; 20 éléments de Bunsen.

Action magnétique.

	115
	115
Moyenne......	115

Azimut de la teinte de passage.

	183° 20′
	183° 24′
	183° 19′
	183° 21′
Moyenne....	183° 21′

Azimut après l'inversion du courant.

	190° 50′
	190° 47′
	190° 51′
	190° 49′
Moyenne....	190° 49′ 30″

Action magnétique.

	115
	115
Moyenne......	115

Rotation double : 7° 28′ 30″; action magnétique moyenne : 115; rapport : 3,90.

Distance entre les armatures : 60mm; 10 éléments de Bunsen.

Action magnétique.

	113,0
	112,5
Moyenne......	112,75

Azimut de la teinte de passage.

	183° 25′
	183° 23′
	183° 25′
	183° 26′
Moyenne....	183° 24′ 45″

Azimut après l'inversion du courant.

	190° 43′
	190° 42′
	190° 44′
	190° 41′
Moyenne....	190° 42′ 30″

Action magnétique.

	112
	112
Moyenne......	112

Rotation double : 7° 17′ 45″ ; action magnétiq. moy. : 112,3 rapport : 3,89.

Distance entre les armatures : 80ᵐᵐ ; 10 éléments de Bunse

Action magnétique.

	87,0
	88,0
Moyenne......	87,5

Azimut de la teinte de passage.

	190° 2′
	189° 59′
	190° 0′
	199° 59′
Moyenne....	190° 0′

Azimut après l'inversion du courant

	184° 15′
	184° 13′
	184° 12′
	184° 13′
Moyenne....	184° 13′ 15″

Action magnétique

	88,0
	88,0
Moyenne......	88,0

tion double : 5° 46′ 45″ ; action magnetique moyenne rapport : 3,95.

Distance entre les armatures : 90^{mm} ; 10 éléments de Bunsen.

Action magnétique.

64,0
64,0

Moyenne...... 64,0

Azimut de la teinte de passage.

189° 0′
188° 58′
189° 2′
189° 0′

Moyenne.... 189° 0′

Azimut après l'inversion du courant.

185° 3′
185° 6′
185° 5′
185° 5′

Moyenne.... 185° 4′ 15″

Action magnétique.

63,25
63,25

Moyenne...... 63,25

Rotation double : 3° 55′ 45″; action magnétique moyenne : 63,62 ; rapport : 3,71.

Expérience n° VI.

Sulfure de carbone, épaisseur : 44^{mm}.
On fait usage de la lumière blanche.
Distance entre les armatures : 62^{mm} ; 20 éléments de Bunsen.

Action magnétique.

151,0
151,0

Moyenne...... 151,0

Azimut de la teinte de passage.

	183° 53′
	183° 52′
	183° 54′
	183° 54′
Moyenne....	183° 53′ 45″

Azimut après l'inversion du courant.

	190° 12′
	190° 10′
	190° 10′
	190° 8′
Moyenne....	190° 10′

Action magnétique.

	150,0
	149,5
Moyenne......	149,75

Rotation double : 6° 16′ 15″ ; action magnétique moyenne 150,37 ; rapport : 2,50.

Distance entre les armatures : 90^{mm} ; 20 éléments de Bunsen

Action magnétique.

	113
	113
Moyenne......	113

Azimut de la teinte de passage.

	184° 40′
	184° 39′
	184° 38′
	184° 40′
Moyenne....	184° 39′ 15″

Azimut après l'inversion du courant.

	189° 14′
	189° 16′
	189° 20′
	189° 17′
Moyenne....	189° 16′ 45″

Action magnétique.

	113,0
	112,5
Moyenne.....	112,75

Rotation double : 4° 37′ 30″; action magnétique moyenne : 12,87 ; rapport : 2,46.

Distance entre les armatures : 62^{mm} ; 6 éléments de Bunsen.

Action magnétique.

	94,0
	94,25
Moyenne......	94,12

Azimut de la teinte de passage.

	184° 55′
	185° 0′
	185° 2′
	185° 6′
Moyenne....	185° 0′ 45″

Azimut après l'inversion du courant.

	188° 56′
	188° 55′
	188° 57′
	188° 55′
Moyenne....	188° 55′ 45″

Action magnétique.

94,0
94,5

Moyenne...... 94,25

[illegible] ; action magnétique moyenne : 94,[illegible]
[illegible]

[illegible] : 90^{mm} ; 6 éléments de Bunsen

Action magnétique.

68,0
69,0

Moyenne...... 68,5

Azimut de la teinte de passage.

185° 28′
185° 31′
185° 29′
185° 30′

Moyenne ...... 185° 29′ 30″

Azimut après l'inversion du courant.

188° 22′
188° 23′
188° 25′
188° 24′

Moyenne ...... 188° 23′ 30″

Action magnétique.

70,0
69,0

[illegible]nne...... 69,5

[illegible] : 2° 54′ ; action magnétique moyenne : 69,0

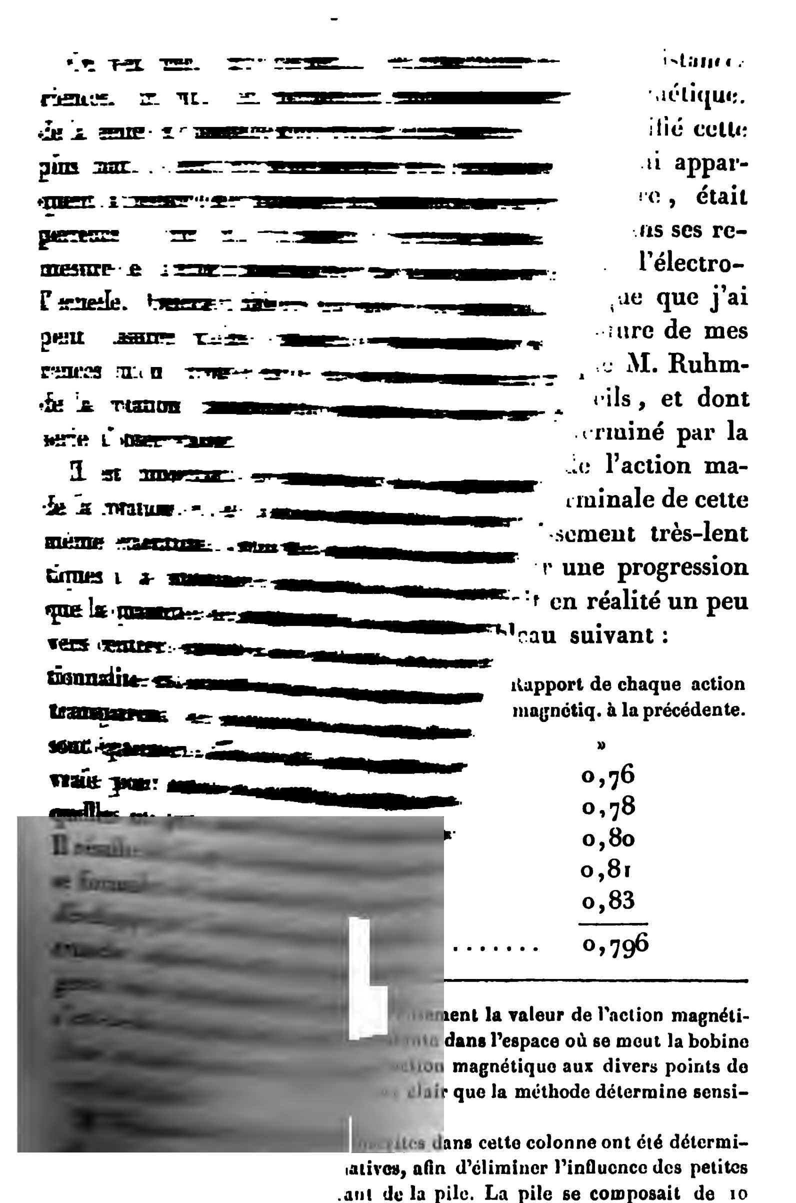
On peut juger, par ces détails, de l'exactitude des expériences. On voit, en particulier, que chaque observation de la teinte de passage doit être exacte, comme je l'ai dit plus haut, à deux ou trois minutes près, et que par conséquent la mesure des rotations ne comporte pas d'erreur supérieure à cinq ou six minutes; l'erreur probable de la mesure de l'action magnétique est d'une demi-division de l'échelle. Quelque faibles que soient ces incertitudes, on peut s'assurer qu'elles suffisent à rendre compte des différences qu'on trouve entre les diverses valeurs du rapport de la rotation magnétique déterminées dans une même série d'observations.

Il est important de remarquer que la proportionnalité de la rotation et de l'action magnétique se vérifie avec la même exactitude, soit que la distance des centres magnétiques à la substance transparente vienne à changer, soit que la quantité de magnétisme libre accumulée en ces divers centres éprouve une variation. Cette loi de proportionnalité est démontrée par nos expériences pour des corps transparents de dimensions finies dont toutes les parties sont également affectées par l'électro-aimant; elle est donc vraie pour toutes les tranches infiniment petites dans lesquelles on peut concevoir le corps transparent décomposé. Il résulte de là que la loi élémentaire des phénomènes peut se formuler de la manière suivante : *Le pouvoir rotatoire développé par l'action d'un centre magnétique dans une tranche infiniment mince d'une substance monoréfringente varie proportionnellement à l'action magnétique, c'est-à-dire en raison directe de la quantité de magnétisme accumulée en ce centre, et en raison inverse du carré de la distance.*

M. Wiedemann a démontré que le pouvoir rotatoire développé par l'action directe des courants électriques est proportionnel à l'intensité de ces courants. Il n'a pas fait d'expériences sur l'influence qu'exerce la situation relative

des courants électriques et des substances transparentes; mais, si l'on compare les résultats de M. Wiedemann avec les miens, si de plus on tient compte de l'identité générale des propriétés des aimants et des systèmes de courants fermés, il paraîtra assez évident que le pouvoir rotatoire développé par un système de courants fermés dans une tranche infiniment mince d'une substance transparente doit être proportionnel à l'action qu'exercerait le système sur une molécule de fluide magnétique.

Je me trouve en contradiction complète avec la loi formulée par M. Bertin, d'après laquelle la rotation du plan de polarisation due à l'influence d'un seul pôle magnétique décroîtrait en progression géométrique, lorsque la distance de la substance transparente au pôle croîtrait en progression arithmétique. L'explication de ce désaccord n'est pas difficile à donner. M. Bertin considère comme pôle la surface terminale du fer doux d'une des branches de l'électro-aimant de M. Ruhmkorff. Or, cette surface ne saurait être regardée comme un pôle, du moins si l'on attribue à cette expression le sens précis qu'on doit lui donner : c'est un système de centres magnétiques distribués sur une assez grande étendue, et dont l'action ne peut être assimilée à celle d'un centre unique. Il n'y a donc pas à chercher de loi élémentaire qui fasse dépendre la rotation du plan de polarisation de la distance de la substance transparente à cette surface polaire : on ne peut trouver qu'une formule empirique qui devra changer lorsqu'on changera d'électro-aimant, ou même lorsqu'on changera simplement les armatures terminales d'un même électro-aimant. Mais si la loi que j'ai établie dans ce Mémoire est vraie, la formule empirique qui représente le décroissement des rotations à diverses distances de la surface polaire devra aussi représenter le décroissement de l'action magnétique, puisque ces deux quantités sont toujours proportionnelles; par conséquent, dans l'appareil de M. Bertin, les actions magnétiques devaient dé-



...nétique. ...ifié cette ...ai appar- ...re, était ...ns ses re- ... l'électro- ...ue que j'ai ...ure de mes ...e M. Ruhm- ...eils, et dont ...rminé par la ...e l'action ma- ...minale de cette ...sement très-lent ...r une progression ...t en réalité un peu ...eau suivant :

	Rapport de chaque action magnétiq. à la précédente.
	»
	0,76
	0,78
	0,80
	0,81
	0,83
....	0,796

...ment la valeur de l'action magnéti- ... dans l'espace où se meut la bobine ... magnétique aux divers points de ... que la méthode détermine sensi-

...dans cette colonne ont été détermi- ...atives, afin d'éliminer l'influence des petites ...ant de la pile. La pile se composait de 10

J'ai répété l'expérience au bout d'un intervalle de deux mois, pendant lequel l'électro-aimant avait été très-fréquemment mis en usage, et j'ai encore obtenu la même loi, comme le montre le tableau suivant :

Distance à la surface polaire.	Action magnétique (1).	Rapport de chaque action magnétiq. à la précédente.
25mm	129,0	»
35mm	97,0	0,75
45mm	76,0	0,78
55mm	60,9	0,80
65mm	49,7	0,81
	Moyenne..........	0,785

Ainsi, par l'effet du temps et de l'usage, l'électro-aimant ne paraît pas se modifier de façon que la loi de son action sur un point extérieur soit sensiblement changée. Il est donc permis de croire que lorsque M. Bertin a fait ses expériences en 1847 et 1848, s'il avait mesuré les actions magnétiques exercées à diverses distances, il eût obtenu des résultats entièrement semblables aux précédents; il aurait donc pu les représenter par une progression géométrique décroissante, dont la raison aurait très-peu différé de la moyenne des deux déterminations précédentes, c'est-à-dire de 0,790. Or, on trouve dans le Mémoire de M. Bertin (2) cinq séries d'expériences relatives au décroissement des rotations observées à diverses distances d'une seule branche de l'électro-aimant. Les deux premières sont relatives au verre pesant de Faraday, et peuvent se représenter par deux progressions géométriques décroissantes dont les raisons sont respectivement 0,78329 et 0,78330 pour 10 millimètres d'accroissement de distance; la troisième est relative à un flint préparé par M. Matthiessen, et se représente par

(1) *Voir* la note de la page 409.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 22, 23 et 27.

une progression géométrique décroissante dont la raison est 0,78233 ; la quatrième est relative au sulfure de carbone, et se représente par une progression géométrique décroissante dont la raison est 0,78329 ; la cinquième enfin est relative au verre pesant de Faraday, et se représente par une progression géométrique décroissante dont la raison est 0,78329. La moyenne des raisons de ces cinq progressions géométriques est 0,78318, et diffère par conséquent bien peu de 0,790. Ainsi, les expériences de M. Bertin s'accordent entièrement avec la loi qu'elles semblent contredire.

Pour bien mettre en évidence l'influence qu'exerce la forme des surfaces terminales de l'électro-aimant sur la loi de décroissement de l'action magnétique, j'ai répété la même série d'expériences en vissant une de mes grosses armatures à l'extrémité de la branche de l'électro-aimant que je faisais agir. J'ai obtenu une loi de décroissement bien plus lente que dans le cas précédent, qui peut encore se représenter par une progression géométrique décroissante. Au contraire, le décroissement a été bien plus rapide et tout à fait différent de celui qu'aurait indiqué une progression géométrique décroissante, lorsque j'ai remplacé la grosse armature par un cône en fer doux de 24 millimètres de hauteur sur 45 millimètres de diamètre à la base. Les tableaux suivants contiennent les résultats de ces expériences :

Grosse armature.

Distance à la surface polaire.	Action magnétique.	Rapport de chaque action magnétiq. à la précédente.
22^{mm}	77,00	»
32^{mm}	73,75	0,96
42^{mm}	67,87	0,92
52^{mm}	61,75	0,91
62^{mm}	55,50	0,90
	Moyenne...........	0,925

Armature conique.

Distance au sommet du cône.	Action magnétique.	Rapport de chaque action magnétiq. à la précédente.
25mm	137,0	»
35mm	98,0	0,71
45mm	74,5	0,76
55mm	61,75	0,83

Enfin les expériences n° III et n° IV et les expériences n° VI et n° VII fournissent une vérification qui ne doit pas être négligée. Dans les expériences n° III et n° IV, j'ai mesuré les rotations produites par deux épaisseurs différentes d'un même morceau de verre pesant; si ces mesures répondaient à des actions magnétiques égales, les rotations devraient être proportionnelles aux épaisseurs, en vertu de l'identité d'action de toutes les tranches de la substance. En réalité, les actions magnétiques n'ont pas été les mêmes dans les deux expériences, mais il est clair que si les expériences ont été bien faites, les rapports des rotations aux actions magnétiques doivent être proportionnels aux épaisseurs. Or, ces rapports sont respectivement égaux à 2,88 et 1,92; en les divisant par les épaisseurs correspondantes 37,2 et 26, on obtient les quotients 0,077 et 0,074, c'est-à-dire des nombres dont les différences n'excèdent pas les incertitudes des expériences. Les expériences n° VI et n° VII relatives au sulfure de carbone conduisent à la même conclusion. Les rapports des rotations aux actions magnétiques dans ces deux expériences sont 2,49 et 1,72; en les divisant par les épaisseurs correspondantes 44 et 31, on obtient les quotients 0,056 et 0,055 (1).

---

(1) Il n'aurait pas été possible de comparer directement les rotations produites par deux épaisseurs différentes sous l'influence d'une même action magnétique, au moins dans le cas du verre pesant. La lumière solaire, en traversant le verre, l'échauffe sensiblement, et il en résulte que le verre acquiert un pouvoir biréfringent sensible dans toute direction perpendi-

RECHERCHES SUR LES COULEURS ACCIDENTELLES;

PAR M. J.-M. SEGUIN,

Professeur de Physique au Lycée de Caen.

Résumé de trois Mémoires présentés à l'Académie des Sciences le 8 décembre 1851, le 17 mai et le 4 octobre 1852.

Le phénomène des couleurs accidentelles, comme tant d'autres dépendant de la vision, est de telle nature, que l'auteur, dans l'exposé de ses recherches, échappe difficilement à l'objection tirée de ses dispositions individuelles. J'ai essayé de prévenir cette difficulté, dans le cours de mon travail, en faisant voir à d'autres personnes ce que j'avais vu de mon côté. De plus, si l'on a eu soin de multiplier et de varier beaucoup les expériences, et que dans les conditions les plus diverses on ait observé des apparences toujours nettes et décidément constantes, on cesse de craindre l'illusion et on ose les présenter comme des faits réels et généraux. Outre les résultats principaux consignés dans ce résumé, il y a bien d'autres circonstances, que j'omettrai ici pour abréger, mais que j'ai décrites fidèlement dans des Mémoires présentés à l'Académie des Sciences, parce qu'elles contribuent à former la conviction. Elles sont utiles surtout dans la comparaison des observations faites par différents physiciens et dans la discussion des idées théoriques. Lorsque mes propres expériences ont amené des particularités déjà signalées par d'autres, cet accord m'a rassuré; dans le cas contraire, je n'ai pu que désirer le contrôle des hommes compétents.

---

culaire à celle du rayon de lumière. L'observation sous une épaisseur perpendiculaire à la première épaisseur étudiée est donc impossible tant que ce pouvoir biréfringent n'a pas entièrement disparu, et cette disparition exige souvent plus d'une heure.

sont pas toujours aussi
... qu'elles le seront plus
... se montrer et à se déta-
... talent en gagnant vers le
... plus en plus prononcée :
..., sur laquelle s'avance la
... it par lui céder tout à fait
... ur de la première zone est à
... complétement par celle de
... Le centre de l'image passe
... les teintes qui s'étaient mon-
... distinctement à la périphérie.
... très-forte, les couleurs des
...; cependant elles paraissent
..., elles se séparent de mieux
... Cette circonstance établit
... viens de considérer.
... urs qu'on voit simultanément
... image accidentelle d'un objet
... les circonstances, mais leurs
... supposer un ordre fondamental.
..., distinctes l'une de l'autre par
... la manière dont ces teintes se
... onstances où elles se produisent.
... très-peu de temps une surface
... qu'un mur blanc frappé par les
... passer dans les yeux fermés des
... ires, qui se succèdent très-rapide-
... tres. Ce sont le vert, le bleu et le
... emière série. Après elles, viennent
... us sombres, s'avançant avec plus de
... férence au centre de l'image. Elles ap-
... uxième série; mais cette série n'est pas
... as d'une contemplation de très-courte

PREMIÈRE PARTIE.

Couleurs accidentelles qui résultent de la contemplation des objets blancs.

1. Après avoir regardé un objet blanc, je ferme les yeux et j'observe l'image accidentelle qui s'y est formée.

Cette image est toujours colorée : que l'objet soit éclatant ou fort peu éclairé ; qu'on l'ait regardé seulement pendant une ou deux secondes, ou jusqu'à l'éblouissement. J'ai soumis tour à tour à l'observation le disque du soleil en plein jour ou à son déclin, une portion d'un mur blanc recevant les rayons du soleil par une fenêtre, un papier blanc tendu à l'ouverture d'une chambre obscure, exposé aussi au soleil et regardé par transparence, la flamme d'une lampe ou d'une bougie, une portion d'un ciel nuageux limitée par le contour d'une fenêtre, un papier blanc éclairé par la lumière des nuées ou par une lumière artificielle, l'ouverture d'un volet fermé donnant dans une cour très-sombre, etc.

2. L'image change d'aspect avec l'éclairement de l'objet et avec la durée de la contemplation. Elle offre toujours plusieurs couleurs. Lorsque l'impression produite par l'objet a été très-forte, les couleurs sont simultanées, conservent leurs positions relatives tant que l'image est visible et s'effacent toutes à la fois. Ainsi, après avoir regardé le soleil pendant une ou deux secondes, ou la flamme d'une lampe pendant plus longtemps, l'image qu'on a dans les yeux fermés se compose d'une couleur centrale et de plusieurs autres couleurs disposées en zones concentriques. L'espace occupé par toutes ces couleurs diminue peu à peu ; l'image totale se resserre, devient très-petite, se réduit à un point, et l'on finit par la perdre de vue.

Lorsque l'impression a été moins forte, les apparences se modifient, mais le changement n'est pas fondamental. On retrouve l'image colorée avec sa teinte centrale et ses

...s sombres et plus persistantes de la deuxième série, il y ...ne sorte de trouble dans la partie centrale de l'image des ...nces indécises et mélangées, par exemple un mélange ... bleu, de violet et de jaune; souvent une teinte blan-...âtre, provenant peut-être de la superposition de ces ...ernières couleurs. On dirait l'effet d'une lutte entre l'état ... l'organe correspondant aux couleurs de la série qui se ...tire et l'état subséquent qui amène celles de l'autre ...rie.

4. Je supposerai maintenant qu'après avoir regardé l'ob-...t, au lieu de fermer les yeux, on les tourne vers une ...urface blanche plus ou moins éclairée, telle qu'un mur ...u le plafond de la chambre; ou bien que l'on commence ...ar les fermer et qu'on les ouvre ensuite; ou enfin qu'on ...s ferme et qu'on les ouvre alternativement plusieurs fois ...e suite. Quelle sera l'influence de la lumière extérieure ...ur l'image accidentelle de l'objet?

Si l'image résulte d'une impression assez forte pour que les zones colorées se maintiennent à leur place jusqu'à la fin, elle sera telle dans les yeux ouverts que dans les yeux fermés. Seulement, chaque fois qu'on les ouvrira, on trouvera que les couleurs des bords ont une faible tendance vers le centre et se détachent mieux les unes des autres.

Si l'image est de celles dont les couleurs passent successivement de la circonférence au centre, la lumière extérieure a pour effet d'accélérer cette progression. Par exemple, en fermant les yeux immédiatement après avoir regardé l'objet, on constate que l'image est jaune, c'est-à-dire que son milieu présente la première teinte de la deuxième série. On ouvre les yeux et on trouve sur le mur une image violette ou bleue. On ferme de nouveau les yeux, le jaune persistera ou aura été remplacé par l'orangé; sur le mur on retrouvera l'image bleue. Plus tard, l'image étant devenue rouge, ou violette, ou bleue, ou verte dans les yeux fermés, paraîtra, en général, verte dans

les yeux ouverts. Au reste, la lumière extérieure a d'autant plus d'effet pour avancer l'image dans la série de ses teintes, qu'elle est plus éclatante par rapport à l'objet contemplé. Si le mur qu'on regarde après l'objet est passablement éclairé, l'image n'y formera qu'une tache violacée, ou bleuâtre, ou verte, d'une teinte uniforme et dépourvue de zones périphériques. Si, au contraire, le mur est sombre, on y verra l'image telle qu'elle serait dans les yeux fermés, et, de plus, on la verra passer par les mêmes phases de coloration. Enfin, il est remarquable que la lumière extérieure ne fasse qu'ajouter transitoirement son effet à celui qui résulte de la contemplation de l'objet, qu'elle ne modifie pas essentiellement l'impression qui existe dans l'organe : car, lorsqu'on a vu une première fois l'image dans les yeux fermés, qu'on les a ouverts, puis refermés, on retrouve l'image soit au même point que d'abord, soit un peu plus avancée dans la série des teintes, suivant le temps pendant lequel les yeux sont restés ouverts.

Ce n'est pas sans beaucoup de tâtonnements et même de fatigue que je suis parvenu à constater la netteté de ces résultats. Les images projetées sur des surfaces blanches, lorsque celles-ci sont presque aussi fortement éclairées que l'objet, ne sont pas toujours très-apparentes, ni d'une teinte bien décidée. Dans certains cas, on pourrait se borner à décrire comme une simple tache sombre l'image accidentelle d'un objet blanc, tandis que réellement cette tache a une couleur appartenant à l'une des séries régulières. De plus, quand on a noté la teinte qui est au milieu de l'image dans les yeux fermés, il arrive souvent qu'on rencontre, en ouvrant les yeux sur un mur, la teinte complémentaire; et l'on est tenté au premier abord de généraliser ce résultat. Ce serait faillir à l'observation, comme les expériences suivantes l'établiront encore mieux.

5. L'image accidentelle étant formée dans les yeux, je les ferme d'abord et les recouvre avec un mouchoir : je

constate l'état de l'image; puis j'ôte, peu à peu, le mouchoir, et, peu à peu, j'ouvre les yeux. L'influence de la lumière extérieure est ainsi graduelle. Or, à mesure qu'elle se fait sentir, on voit les couleurs des zones extérieures s'avancer vers le centre et l'occuper successivement. On assiste ainsi aux mêmes changements qui auraient lieu dans les yeux fermés; mais ils sont plus rapides, et, dans un instant très-court, ils s'accomplissent, sinon jusqu'au bout, du moins jusqu'à une certaine limite d'autant plus avancée dans la série des couleurs, que la lumière admise dans l'œil est plus intense.

Si l'on recouvre les yeux, les teintes, qui s'étaient avancées du bord au centre, reculent de nouveau vers la périphérie, naissant successivement dans le milieu de l'image. On peut ainsi, lorsque l'image touche à sa fin dans les yeux fermés, en les ouvrant et les fermant tour à tour, établir une sorte d'opposition entre les deux dernières couleûrs (le bleu et le vert), le vert se précipitant de la circonférence au centre, pour effacer le bleu, lorsqu'on ouvre les yeux; le bleu reparaissant au centre et refoulant le vert à la périphérie, lorsqu'on les ferme. Ces deux couleurs ne sont pourtant pas complémentaires.

Les mêmes résultats peuvent être obtenus d'une autre manière. Pour graduer l'influence de la lumière extérieure, on peut, tenant toujours les yeux ouverts, les porter successivement sur des surfaces blanches inégalement éclairées. Par exemple, après avoir regardé un papier blanc tendu à l'ouverture de la chambre obscure, et exposé au soleil, on tourne les yeux vers un mur sombre de la chambre, l'image est telle qu'elle serait dans les yeux fermés, jaune au milieu; orangée, rouge, etc., sur les bords. Elle passe assez rapidement du jaune à l'orangé, et de l'orangé au rouge, sur le même mur. Si on l'amène sur un papier blanc placé à certaine distance de l'ouverture, elle devient violette; sur un papier blanc plus voisin de l'ouverture, elle est

bleue. On a même surpris la couleur verte, en jetant enfin les yeux sur le papier même qui avait été l'objet de la contemplation, ou sur un autre également très-éclairé. D'un autre côté, quand on a vu le vert sur une surface très-lumineuse, on retrouve le bleu en regardant une surface plus sombre. L'image remonte ainsi vers les premières teintes de la série.

Pour ôter toute espèce de doute au sujet de l'influence qu'exerce la lumière blanche venue du dehors, j'ai projeté la même image en partie sur un papier fortement éclairé, et en partie sur un papier couvert par une ombre portée. Elle était bleue sur le premier, et rouge sur le second.

On a remarqué, depuis longtemps, qu'un objet blanc, placé sur un fond noir, semble s'assombrir lorsqu'on le regarde pendant longtemps. Cette apparence s'explique aisément par la superposition de l'image accidentelle ayant une de ses dernières teintes. En effet, la tache sombre est mobile et se déplace au moindre mouvement des yeux. Si on la projette un peu de côté, les parties de l'objet qu'elle recouvre sont ternes, tandis que les parties d'où elle s'est retirée ont repris leur éclat primitif. De plus, la tache se continue hors de l'objet, sur le fond, et là elle offre très-distinctement l'une des couleurs de l'image accidentelle. J'aurai à insister sur un phénomène analogue, dans la seconde partie de cette Note.

DEUXIÈME PARTIE.

Couleurs accidentelles qui résultent de la contemplation des objets colorés.

Si l'on ferme les yeux après avoir regardé un objet coloré, on en voit l'image accidentelle ayant la couleur complémentaire de la sienne. C'est ce phénomène que j'ai examiné après tant d'autres physiciens, moins pour vérifier leurs observations, que pour chercher les rapports de ces images

plus simples avec les images plus complexes que j'ai décrites précédemment.

1. En premier lieu, je me suis assuré que l'image accidentelle se formait, sans l'intervention de la lumière blanche, soit après, soit pendant la contemplation de l'objet.

Il fallait, pour cela, que l'objet fût éclairé par une lumière homogène et placé dans une enceinte qui n'en reçût pas d'autre. A l'orifice d'un porte-lumière muni d'une lentille qui faisait converger un peu au delà de cet orifice les rayons du soleil, j'ai adapté tantôt un système de deux verres superposés, l'un bleu et l'autre rouge, tantôt un tube long de 20 centimètres et rempli du liquide bleu qu'on obtient en saturant la dissolution du sulfate de cuivre par le carbonate d'ammoniaque. Un diaphragme noir ne laissait exposé à la lumière qu'un cercle transparent de 15 millimètres de diamètre. On s'est assuré d'ailleurs que la lumière rouge transmise par les deux verres, et la lumière bleue fournie par la colonne liquide, passaient sans altération sensible à travers un prisme. J'avais, en outre, assujetti sur le porte-lumière, autour du tube ou en avant des verres, un tuyau noir de 26 centimètres de longueur. Je plaçais l'œil droit, par exemple, à l'extrémité antérieure de ce tuyau, pendant que je couvrais l'autre avec un linge, dont je me servais aussi pour protéger complétement l'œil droit contre la lumière du dehors. Je voyais donc devant moi un petit cercle coloré, et je recevais uniquement l'impression de la lumière qui engendrait cette couleur, d'autant plus qu'avant l'observation, j'avais soin de tenir mes deux yeux fermés pendant quelques minutes.

Dans ces conditions, j'ai constaté l'apparition de la couleur accidentelle, et cela en fermant l'œil immédiatement après la contemplation. J'ai vu du vert après le rouge, du jaune après le violet. Le vert ou le jaune se montraient naturellement, sans que je fermasse les yeux, lorsque je détournais l'œil droit de l'objet contemplé, pour en diriger le

regard vers un autre point dans l'intérieur obscur du tube.

Donc, ni la lumière blanche qu'un objet pourrait réfléchir avec sa couleur propre, ni la lumière blanche extérieure, ne jouent un rôle essentiel dans la production des couleurs accidentelles complémentaires de celles des objets. Ces couleurs accidentelles naissent dans l'organe, sans qu'il y entre les rayons lumineux qui pourraient directement les engendrer. Elles sont le résultat d'une transformation de l'état où l'organe avait été constitué par l'action de la couleur réelle du corps, et la dénomination de couleurs *subjectives* est appropriée aux faits.

Je n'ai pas vu, dans l'image accidentelle, d'autre couleur que la complémentaire de celle de l'objet. Cependant les deux verres et le tube laissaient passer assez de lumière pour produire une plus forte impression que bien des objets blancs dont l'image m'avait offert plusieurs nuances. Dans d'autres expériences, où l'objet, fortement éclairé, réfléchissait ou transmettait beaucoup de lumière blanche outre sa couleur propre, j'ai vu son image passer par les phases de coloration dues à l'action de cette lumière. Mais, dans la plupart des cas, chaque objet coloré donne naissance à sa couleur complémentaire, et c'est ce que je supposerai dorénavant.

2. Que l'objet de la contemplation ait une couleur homogène ou seulement une couleur dominante, l'image accidentelle, qui a la couleur complémentaire, se forme pendant la contemplation même : elle apparaît d'abord à la surface de l'objet; on peut la projeter sur une autre surface en y portant les yeux, et elle persiste dans les yeux fermés.

Soit un morceau d'étoffe rouge placé sur un fond noir ou sur un fond blanc, peu importe. On la regarde fixement, et l'on voit paraître la couleur verte à l'extérieur de l'objet, le long de ses bords. J'ai cru voir quelquefois la couleur verte simultanément sur tout le contour de l'étoffe, et re-

connaître l'auréole complémentaire dont Buffon a parlé le premier. C'était, de ma part, une illusion. Je ne dis pas qu'une zone verte, plus ou moins faible, ne puisse se montrer au delà de l'objet, par *contraste* entre la couleur rouge et la lumière blanche réfléchie par le fond; mais la couleur accidentelle, très-nette et très-marquée, que j'ai observée, n'a certainement pas cette origine. En effet, elle ne se montre pas tout autour de l'objet simultanément; elle se montre successivement d'un côté et de l'autre, suivant la direction du regard. On a beau tenir la tête immobile et les yeux fixes, il est difficile que la fixité soit parfaite; et il faut bien que le regard s'incline vers un des bords de l'objet, lorsqu'on veut savoir ce qui s'y passe. C'est ainsi que l'image accidentelle verte apparaît vers ce bord en le dépassant et empiétant sur le fond. Elle dépasse d'autant plus le bord que le mouvement des yeux a été plus prononcé. On peut la porter tout entière au delà de l'objet, et on reconnaît alors une image ayant la même forme que celui-ci; les mêmes dimensions si on ne l'a projetée que sur le fond; des dimensions plus grandes ou plus petites si on l'a projetée sur des surfaces plus éloignées ou plus voisines de l'observateur. C'est la même image qu'on retrouve dans les yeux fermés, comme je l'ai dit. Lorsqu'elle ne dépasse l'objet qu'en partie, d'un certain côté, on peut suivre la trace de l'autre partie sur la surface même de l'objet; car la couleur rouge est ternie dans la portion de l'étoffe qu'elle recouvre, et se montre plus vive partout ailleurs. La teinte de l'étoffe est altérée dans toute son étendue, si on parvient à maintenir pendant quelque temps l'image accidentelle verte superposée exactement à la surface rouge de l'objet.

Le résultat que je viens de démontrer n'est pas d'accord avec les idées théoriques de M. Plateau. Il est admis par M. Brewster et par M. Fechner.

3. Un autre résultat non moins difficile à concilier avec la théorie de M. Plateau, c'est que l'image accidentelle

verte de l'objet rouge est accompagnée d'une auréole rouge qui se forme, comme elle, pendant la contemplation. Il est vrai qu'on ne la distingue pas toujours facilement lorsque l'image verte coïncide avec l'objet; mais elle ressort davantage dès qu'on détourne les yeux ou qu'on les ferme. Elle était très-visible, de toutes manières, lorsque j'opérais avec une lumière homogène, dans une enceinte obscure d'ailleurs. Elle s'affaiblit peu à peu, à partir des bords de l'objet jusqu'à sa limite extérieure, qui est assez indécise.

4. Renversons maintenant l'expérience, et observons un objet blanc ou noir sur un fond coloré, par exemple une petite bande rectangulaire de carton blanc au milieu d'une feuille de papier orangé éclairé par transmission.

Ce qui précède nous permet de prévoir ce qui arrivera ici. D'abord à la surface du fond orangé naîtra sa couleur accidentelle bleue. De plus, comme la couleur de l'objet s'étendait tout à l'heure au delà de sa surface, pour former l'auréole rouge, la couleur du fond orangé, par une extension du même genre, se répandra sur la bande de carton. Le carton paraît donc recouvert de lumière orangée, en même temps que le fond est voilé par la couleur complémentaire. Les deux couleurs accidentelles se comportent de la même manière; elles sont comme flottantes à la surface du carton et de la feuille de papier : dès qu'on détourne les yeux d'un côté ou de l'autre, elles se déplacent à la fois; on peut les projeter sur un mur blanc, on peut les observer dans les yeux complétement fermés. Leur ensemble forme une image accidentelle totale, qui est un rectangle orangé, nettement circonscrit, au milieu d'un fond bleu.

On reconnaît dans cette expérience celle de Prieur de la Côte-d'Or, dont M. Plateau a fait une des bases de sa théorie; du moins, c'est la même disposition avec des résultats différents. Suivant Prieur de la Côte-d'Or et M. Plateau, le carton blanc, regardé au milieu du papier orangé, devient bleu; en outre, selon M. Plateau, grâce à cer-

utions qu'il indique, il arrive souvent que la
leue se montre seulement sur les bords de la
que l'intérieur se teint légèrement de la couleur
oscillations selon l'espace). Que l'on ferme les
une contemplation suffisamment prolongée, les
s changent, selon M. Plateau : le fond orangé
couleur accidentelle bleue; la couleur bleue du
ransforme en orangé (oscillations selon le temps),
résulte un rectangle orangé au milieu d'un fond
mposant l'image accidentelle que nous venons de
nous-même.

bservations nous permettent et nous obligent de
la manière dont M. Plateau voit et interprète

moment où l'on ferme les yeux, si l'orangé du fond
u bleu et le bleu des bords de la bande à l'orangé,
oi ne voit-on pas aussi l'orangé qui est au milieu se
ormer en bleu? Dans les expériences de M. Plateau,
leur centrale était, il est vrai, faiblement accusée;
nos yeux, la couleur orangée constitue, dans tous
, une image nette et vive, qui n'affecte pas seule-
l'intérieur de la bande, mais s'étend sur toute sa
ce. Loin d'être capricieuse et difficile à obtenir, elle
apparition la plus saillante par sa constance et son
sité. Nous avons varié de toutes manières les condi-
de l'expérience : à des bandes de largeur moyenne,
avons substitué des filets de carton très-étroits, puis
rectangles très-larges que la feuille de papier orangé ne
assait pas de beaucoup tout autour. Nous avons toujours
la couleur du fond recouvrir en entier ces divers objets,
ucun changement n'avait lieu dans leurs images au mo-
nt où l'on cessait de les regarder.

es mêmes circonstances donnent lieu à une seconde
ection du même genre que la précédente : Pourquoi ne
pas, durant la contemplation, la couleur bleue se

reproduire au milieu de la couleur orangée qui couvre l'intérieur de la bande, par une alternative analogue à celle qui ferait succéder cette dernière à la couleur bleue des bords? Certainement, dans cet espace orangé, souvent si large, que nous avons observé, il y avait place pour plus d'une alternative.

Tout en admettant l'extension de la couleur orangée du fond sur toute la surface de la bande de carton blanc, nous devons rechercher avec soin la couleur bleue que des physiciens d'une grande autorité ont signalée comme se formant sur cette bande.

Après une contemplation suffisante, si l'on tourne un peu les yeux de côté, l'image orangée qui recouvrait le carton se projette latéralement sur le fond et y dessine un rectangle plus vif que le reste de la feuille de papier; en outre, l'image accidentelle bleue de celle-ci, se déplaçant en même temps, empiète sur la bande et la recouvre en tout ou en partie. Alors la bande est bleue, mais d'un bleu très-intense; ce bleu existe soit dans toute l'étendue du carton, soit sur un de ses côtés seulement; on ne le voit pas à la fois sur chacun des bords. Il est impossible de confondre cette apparence avec une teinte bleue qui se développerait, pendant la contemplation, à la surface même de la bande.

Lorsque les yeux sont parfaitement immobiles, que l'image orangée est exactement superposée à la bande et l'image bleue sur le fond, on trouve souvent que la couleur orangée s'affaiblit sur les bords de la bande, et que ces bords semblent alors bleuâtres. Cet affaiblissement est une circonstance accessoire; car il est toujours limité au bord extrême, quelle que soit l'étendue de la bande de carton et de son image orangée. Il n'y a nulle comparaison à faire entre cette image et ce filet bleuâtre. En outre, il suffit, dans tous les cas, de cligner un peu les yeux pour que celui-ci disparaisse, l'image orangée se montrant alors, dans toute l'étendue de la bande, avec une intensité sensiblement

uniforme et telle qu'elle sera dans les yeux entièrement fermés.

Enfin il est très-vrai qu'au premier moment de la contemplation, la bande de carton blanc paraît teinte en bleu dans toute sa surface. C'est sur la surface ainsi modifiée que s'étend la couleur orangée, et celle-ci, devenant de plus en plus intense, finit par dissimuler la teinte bleue. Mais la teinte bleue n'a pas les mêmes caractères que les images accidentelles décrites précédemment : elle ne se déplace pas, comme elles, suivant la direction du regard; elle ne persiste pas dans les yeux fermés; elle est comme inhérente au carton, et toujours faiblement marquée. Certainement son apparition est un tout autre phénomène que la formation de l'image complémentaire à la surface d'un objet coloré, et que l'extension de la couleur de l'objet au delà de ses bords. Elle est analogue aux ombres colorées : la bande de carton n'est-elle pas dans l'ombre, au milieu de la lumière orangée transmise par la feuille de papier ? Sans rien préjuger de la nature intime de la cause qui produit cette teinte bleue, disons qu'elle est un effet de contraste établi entre la lumière colorée du fond et la lumière blanche réfléchie par le carton. Elle aurait ainsi la même origine que les auréoles de couleur complémentaire qui apparaissent, d'après Buffon, autour des objets colorés.

D'ailleurs ce n'est pas sans raisons que nous admettons l'influence de la lumière blanche dans la production de la teinte bleue à la surface de la bande. Elle est moins sensible sur une bande de papier noir que sur le carton blanc; elle ne se montre pas du tout si la lumière blanche est tout à fait supprimée. C'est ce qui est arrivé quand nous avons donné à l'expérience la disposition déjà décrite (IIe partie, n° 1). Au travers du disque de verre rouge, nous avons collé une petite bande de papier noir, tantôt très-étroite, tantôt plus large que chaque moitié du disque. L'objet contemplé était donc l'ensemble de deux segments de cercle rouges séparés par

un intervalle noir, et disposés dans un lieu d'où toute lumière était exclue, excepté la couleur transmise par le verre. L'expérience ainsi faite résumait, dans les meilleures conditions, tous les phénomènes que nous avions déjà observés. Chacun des segments rouges donne lieu à son image accidentelle verte, très-brillante; sur la bande transversale se forme une traînée de lumière rouge, un peu plus faible que les images vertes, mais occupant toute la largeur de la bande; autour des segments rouges, en dehors, se montre aussi de la lumière rouge, qui se dégrade peu à peu et se relie d'ailleurs avec celle de la bande. L'image accidentelle totale se compose donc de deux segments verts, séparés par une bande rouge et entourés par une zone de même couleur. Quand les yeux se tournent d'un côté ou de l'autre, en regardant dans l'intérieur du tube, ils ont toujours cette image devant eux; ce n'est qu'ainsi qu'on peut voir du vert sur la bande transversale, lorsque l'image des segments s'y projette en partie. L'image complète se conserve d'ailleurs dans les yeux fermés, et, si on les ouvre de nouveau pour regarder une surface blanche, on la retrouve identique à elle-même, d'autant plus agrandie que cette surface est à une plus grande distance.

5. Les conclusions les plus générales de tout ce qui précède sont que : 1° les images accidentelles des objets colorés se forment, pendant la contemplation, telles qu'elles persisteront dans les yeux ouverts ou fermés; 2° ces images consistent dans l'apparition de la couleur complémentaire à la surface même de l'objet, et dans l'extension de la couleur même de l'objet au delà de sa surface (1).

---

(1) On a attribué récemment cette extension de la lumière des objets brillants aux réflexions intérieures qui ont lieu dans les milieux transparents, mais hétérogènes, dont l'œil se compose. Soit. Je me suis imposé la loi de décrire les faits sans rechercher la théorie; j'ai évité surtout les explications partielles : convaincu que la théorie sortira sans effort de l'expérience, quand le moment sera venu, et qu'alors seulement elle sera complète, em-

6. Les résultats qu'il me reste à mentionner confirment ces conclusions. Si on regarde un objet noir placé sur un fond blanc, on le voit se couvrir d'une teinte blanchâtre; c'est la lumière du fond étendue à sa surface qui produit cet effet. Le même effet aura lieu sur un objet coloré entouré par un fond blanc. La lumière blanche, se mêlant ainsi à l'image accidentelle, la fera paraître plus claire que si l'objet eût été placé au milieu d'un fond noir. M. Brewster et M. Plateau ont discuté ce fait.

7. Soit un objet coloré au milieu d'un fond coloré, par exemple un rectangle orangé sur une feuille de papier rouge. Pendant la contemplation, le fond rouge se revêt de sa couleur accidentelle verte, et sa teinte en est ternie; de plus, la couleur du fond vient sur le rectangle orangé, lequel donne aussi naissance à sa couleur accidentelle bleue; le bleu et le rouge se mêlant à la surface du rectangle, il paraît de plus en plus violet. Si on ferme les yeux ou qu'on les tourne vers un mur blanc, on verra une image accidentelle composée d'un rectangle violet au milieu d'un fond vert. M. Plateau donne de ce résultat une interprétation toute différente, où interviennent les oscillations selon l'espace et les oscillations selon le temps.

8. Enfin, pour dernière épreuve, reproduisons les expériences de M. Chevreul, en plaçant deux objets colorés l'un à côté de l'autre, sur un fond noir ou blanc. Soient, d'un côté, deux petites bandes de papier rouge, et, de l'autre, deux bandes de papier vert, toutes égales entre elles et pa-

---

brassant du même coup toutes les circonstances en apparence très-diverses des phénomènes. La diffusion dans l'œil rend compte du nuage faiblement lumineux qu'on voit autour de la flamme d'une bougie; mais si je vois, au lieu d'une clarté vague, une auréole composée de plusieurs zones de teintes différentes, comment faudra-t-il faire intervenir, pour l'explication, la structure fibreuse ou cellulaire de l'œil? (*Voir* le Mémoire de M. Helmholtz sur l'analyse de la lumière solaire, extrait dans le cahier des *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVII, page 71, janvier 1853.)

ltat énoncé par M. Chevreul est que, pen-
plation, les deux bandes internes, l'une
autre verte, qui se touchent, ont leurs couleurs
ıdis que les deux bandes extrêmes conservent
teintes primitives. Cependant la modification peut
aux bandes extrêmes ou se restreindre à une por-
s noyennes.

u mal observé si je n'avais constaté le même résultat. Mais voici quel en est, selon moi, le mécanisme. Si on réussit à tenir, pendant quelques instants, les yeux attachés sur le système des bande ns une direction invariable, les changements de tein ont pas lieu, si ce n'est que la couleur de chacune d'elles st un peu ternie. Mais cette fixité ne peut durer longtem : dès qu'on a l'idée de voir ce que devient l'une des bandes, on incline un peu le regard de son côté, et le mouven ıt déplace toute l'image accidentelle qui s'est formée pendant la contemplation. C'est alors que les teintes des bandes sont modifiées dans le sens indiqué. En effet, sur les bandes vertes se sont formées leurs images accidentelles rouges; sur les bandes rouges, leurs images vertes. Supposons qu'on tourne un peu les yeux du côté des bandes rouges, l'image rouge de la bande verte intérieure se projette sur la bande rouge intérieure, et c'est ce qui exalte la couleur de celle-ci. Rien n'est plus facile à suivre que les déplacements des images accidentelles. On peut faire à volonté que l'image rouge de la bande verte moyenne se porte en totalité sur la bande verte contiguë, comme on vient de le dire, ou seulement sur la moitié la plus centrale; qu'elle se porte jusque sur la bande rouge extrême, tandis que la bande rouge moyenne recevra elle-même l'image de la bande verte extrême; que toutes les images se déplacent, non-seulement de côté, mais dans le sens de la longueur des bandes, et se projettent ainsi, en partie, sur le fond noir ou blanc. On voit toujours nettement les contours des images, et la couleur d'une bande

n'est avivée strictement que dans la portion recouverte par l'image accidentelle de même couleur.

J'ai mis d'un côté une seule bande rouge, et, de l'autre, trois bandes vertes. Après une contemplation assez prolongée, j'ai tourné les yeux de manière à projeter l'image de la bande rouge sur la bande verte du milieu : le vert de celle-ci est devenu plus vif. La teinte de la bande verte, voisine de la rouge n'a pas changé, parce qu'elle ne recevait l'image d'aucune autre bande, ou plutôt elle a dû s'éclaircir un peu en se dépouillant de l'image rouge que la contemplation avait fait naître à sa surface; quant à la bande verte extrême, elle a reçu précisément cette image rouge; mais, comme elle avait d'abord la sienne propre qui s'est retirée, le changement n'a pas dû modifier sa teinte, elle est restée un peu terne, comme pendant la contemplation. Au delà des bandes vertes, sur le fond, se voyaient deux images rouges, provenant de la bande verte du milieu et de la bande extrême.

Je n'ai pas besoin d'ajouter que toutes ces images, qui se déplacent suivant les mouvements des yeux, se retrouvent dans les yeux fermés.

Il est clair qu'il n'y a pas dans les résultats de la seconde partie de mon travail de quoi conduire à une explication plausible des apparences décrites dans la première partie : j'espère que j'en approcherai davantage, soit en comparant, s'il y a lieu, les durées des images accidentelles produites par les différentes couleurs réelles; soit surtout en étudiant les images produites par des objets dont la couleur sera un mélange connu de deux ou de plusieurs couleurs homogènes.

RECHERCHES SUR LES ÉTHERS ;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT,
Préparateur de Chimie au Collége de France.

(Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 5 décembre 1853.)

J'ai étudié l'action que les acides exercent en vases clos, avec le concours du temps et de la chaleur, sur les éthers composés, sur l'éther hydrique et sur l'alcool. Cette action rentre, dans certains cas, dans les phénomènes connus; dans d'autres, elle donne naissance à des résultats nouveaux qui ne sont peut-être pas sans intérêt relativement à la constitution des éthers.

Ces résultats appartiennent à trois ordres de faits différents :

1°. Formation des éthers composés au moyen de l'éther hydrique et des acides;

2°. Formation directe des éthers au moyen de l'alcool et des acides;

3°. Décomposition des éthers sous l'influence de l'eau et des acides.

I. — *Formation des éthers composés au moyen de l'éther hydrique et des acides.*

Les éthers composés sont représentés, dans une théorie très-répandue, par un acide anhydre plus de l'oxyde d'éthyle, corps isomère ou identique avec l'éther hydrique. La production directe des éthers composés au moyen de l'éther hydrique et des acides, est prévue par cette théorie et paraît de nature à l'appuyer fortement, bien qu'elle puisse également s'expliquer par d'autres considérations. J'y reviendrai.

Les faits déjà signalés à cet égard se réduisent à deux

principaux (1) : production de l'éther chlorhydrique, production de l'acide sulfovinique.

1°. D'après Süersen, l'éther saturé d'acide chlorhydrique fournit à la distillation un liquide semblable (ähnliche), à l'éther chlorhydrique. M. Malaguti a également indiqué l'éther chlorhydrique parmi les produits accessoires de l'action du chlore sur l'éther.

2°. La formation de l'acide sulfovinique dans l'action de l'acide sulfurique sur l'éther a été annoncée à diverses reprises. Mais la découverte, parmi les produits de cette réaction, de l'acide iséthionique (Magnus) et de l'acide althionique (M. Regnault), tous deux isomères avec l'acide sulfovinique, peut sembler de nature à laisser quelque incertitude sur la production de ce dernier corps. Toutefois, d'après Liebig, lorsqu'on fait bouillir, après addition d'eau, la liqueur acide obtenue par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'éther (préparation de l'acide iséthionique), il se dégage des vapeurs d'alcool. Ces vapeurs résulteraient de la décomposition de l'acide sulfovinique. M. Gerhardt dit aussi avoir obtenu par cette voie (en opérant la réaction à 100 degrés) du sulfovinate de baryte ordinaire.

J'ai réussi à confirmer ces résultats, par des faits plus caractérisés peut-être.

En effet, j'ai réalisé la production directe de plusieurs éthers composés en chauffant vers 360 à 400 degrés les acides avec l'éther hydrique, dans des tubes clos extrêmement résistants.

1. J'ai produit, avec l'éther et l'acide benzoïque, de l'éther benzoïque. Le corps ainsi formé possède l'odeur et

(1) Cf. THENARD, tome IV, page 397 (1835). — BERZELIUS, *Traité de Chimie*, traduction française, tome VI, page 575 (1850). — GMELIN, *Handb. der Chemie*, tome IV, page 540 (1848). On peut ajouter à ces faits le suivant : D'après divers chimistes, l'éther, en s'oxydant à l'air, donne naissance à un peu d'éther acétique.

les propriétés spécifiques; il bout à 210 degrés et donne à l'analyse :

C............ ...	72,2
H..............	6,7

La formule exige :

C...............	72,0
H..............	6,7

Traité par la potasse et l'eau, il reproduit de l'acide benzoïque, et, au lieu d'éther, un liquide volatil, inflammable, soluble dans l'eau, susceptible de développer au contact d'une goutte d'un mélange d'acides sulfurique et butyrique, l'odeur de l'éther butyrique (1) : ces caractères appartiennent à l'alcool.

L'éther employé dans l'expérience précédente avait été agité cinq fois successivement avec son volume d'eau, de façon à en dissoudre graduellement la moitié, puis séché sur du chlorure de calcium et rectifié. Il a fourni, après neuf heures de contact avec l'acide benzoïque, vers 360 degrés, 30 pour 100 d'éther benzoïque (15 grammes ont produit 5 grammes). La formation de l'éther benzoïque a commencé dès 300 degrés; mais à cette température, même après un contact prolongé, elle était encore très-peu abondante.

Dans le but d'acquérir une certitude plus grande relativement à la pureté de l'éther employé, j'ai rectifié l'éther, purifié par la méthode précédente, à une température fixe jusqu'à distillation de la moitié seulement; et j'ai répété sur cette partie la distillation à point fixe en ne recueillant encore que la moitié du produit. L'éther ainsi purifié a donné, après trois heures de contact avec l'acide benzoïque, vers 360 degrés, 25 pour 100 d'éther benzoïque.

2. L'éther et l'acide palmitique produisent à 360 degrés

(1) Ce caractère n'est pas absolument spécial, comme je le dirai plus loin.

(neuf heures), de l'éther palmitique fusible à 22 degrés.

3. L'éther et l'acide butyrique produisent à 360 degrés (six heures), de l'éther butyrique. Le liquide des tubes, soumis à la distillation, ne m'a pas paru fournir autre chose que de l'éther, *de l'eau,* de l'éther butyrique et de l'acide butyrique. Il ne se produit d'ailleurs aucun gaz.

4. J'ai également vérifié la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'éther. Quinze heures de contact à 100 degrés avec l'acide fumant suffisent pour changer en éther chlorhydrique la plus grande partie de l'éther.

Les diverses réactions que je viens de décrire sont directes, et ne paraissent donner lieu à aucun produit accessoire. Par contre, elles ne transforment en général qu'une faible portion de l'éther hydrique employé, quel que soit l'excès relatif de l'acide.

5. J'ai cherché à pousser plus loin cette transformation en faisant intervenir l'acide sulfurique, cet agent éthérifiant par excellence.

Si l'on distille un mélange de 1 partie d'éther, en poids, de 3 parties d'acide butyrique et de 7 à 8 parties d'acide sulfurique (1), il passe à la distillation de l'eau, un peu d'acide butyrique et de l'éther butyrique en grande abondance. En même temps se dégage du gaz oléfiant.

La réaction commence à 170 degrés : à cette température, le mélange noircit, et le dégagement simultané de l'éther butyrique et du gaz oléfiant commence.

La température s'élève lentement vers 200 degrés. A 215 degrés la masse se charbonne tout à fait et devient pâteuse. J'arrête alors l'opération.

Dans ces conditions, 10 parties en poids d'éther hydrique ont fourni 17,9 d'éther butyrique.

---

(1) Si l'on emploie moins d'acide sulfurique, une partie de l'éther hydrique distille sans réagir.

pond à 5,7 d'éther tranformé.........	5,7
e gaz oléfiant (1), ce qui répond à......	2,7
tout...........................	8,4

L... ne de l'éther est perdu ou subit une décompo... ...péciale (matières noires, oxyde de carbone). La ...e analogue sur l'acide butyrique recueilli, tant à l'état ...e qu'à l'état d'éther butyrique, monte à près d'un quart.

L'éther butyrique obtenu dans cette réaction est sensiblement pur; il bout presque en totalité à 119 degrés. Traité par la potasse, sa décomposition est lente et exige quinze heures à 100 degrés pour être complète. Le liquide distillé m'a fourni plusieurs grammes d'alcool : liquide volatil, inflammable, d'un goût et d'une odeur caractéristiques, se mêlant avec l'eau en toutes proportions et s'en séparant par l'addition du carbonate de potasse, etc. Son origine achève d'en spécifier la nature.

J'ai préparé, par le même procédé, de l'éther acétique : 10 parties d'éther hydrique, 25 parties d'acide acétique et 70 parties d'acide sulfurique, ont produit 4 parties d'éther acétique; cette quantité répond à un sixième d'éther hydrique transformé (2).

Ainsi l'acide sulfurique provoque la combinaison plus complète de l'éther et de l'acide butyrique : il permet par suite de transformer en alcool la plus grande partie (près des deux tiers) du premier de ces corps. Mais son action s'accompagne de phénomènes étrangers, propres à ôter à la transformation une partie de sa netteté (3).

(1) $1^{gr},5$ d'éther a fourni sur l'eau 270 centimètres cubes de gaz. 100 de ce gaz traités par le brome se réduisent à 6. Le résidu brûle avec la flamme de l'oxyde de carbone. De l'acide sulfureux paraît se dégager en même temps dans la réaction.

(2) Depuis la rédaction de ce Mémoire, j'ai retrouvé dans Gmelin, *Handb. der Chemie*, tome IV, page 778 (1848), ce dernier fait indiqué par Duflos.

(3) On remarquera que la formation du gaz oléfiant accompagne ici celle

Rien de plus simple, au contraire, que l'action d'un acide isolé : l'éther hydrique entre alors en combinaison directement et sans se dédoubler, et la reproduction de l'alcool au moyen de ce corps, acquiert le caractère d'une hydratation pure et simple, quoique médiate (1).

Ces faits s'expliquent par l'analogie de constitution qui rattache l'éther hydrique aux éthers composés. Cette analogie peut s'exprimer de diverses manières.

1°. On peut dire que l'éther hydrique est à l'éther chlorhydrique, à l'éther benzoïque, ce que l'eau est à l'acide chlorhydrique, à l'acide benzoïque.

La formation des éthers composés au moyen de l'éther hydrique et des acides, résulte alors simplement d'un déplacement équivalent de l'eau par les acides :

$$C^4H^5O + HCl = C^4H^5Cl + HO,$$
$$C^4H^5O + C^{14}H^6O^4 = C^{18}H^{10}O^4 + HO.$$

---

de l'éther butyrique. Ce fait rappelle la production simultanée du gaz oléfiant et de l'éther hydrique dans la réaction de l'acide sulfurique et des chlorures métalliques ou terreux sur l'alcool.

Ce sont là deux phases d'un même phénomène, phases liées étroitement, quelle que soit la théorie à laquelle on les rattache. J'ai déjà insisté sur cette liaison dans un Mémoire précédent (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVIII, pages 59, 62, 73).

(1) L'éther et l'eau chauffés jusqu'à la limite de décomposition (450 degrés ?) ne se combinent pas.

Je rappellerai ici que l'alcool chauffé en vases clos, à diverses températures fixes, depuis 200 degrés jusqu'au rouge, ne m'a jamais fourni d'éther. Sa décomposition s'opère en vases clos vers le rouge seulement. Produite ainsi, sans dépôt de charbon, elle donne naissance à des produits gazeux divers renfermant un tiers environ de gaz oléfiant, mais point d'éther : leur volume d'ailleurs ne diminue pas sensiblement par l'action de l'acide sulfurique hydraté, ce qui paraît exclure tout à fait la présence des vapeurs de l'éther parmi ces gaz.

Cette résistance de l'alcool à l'action de la chaleur peut être observée sans l'emploi des vases clos. En effet, les vapeurs de ce corps ne se décomposent que partiellement en traversant un tube de verre vert long de 1 mètre, rempli de pierre ponce, et chauffé au rouge sur une grille à analyse organique. Il est facile de constater, par les propriétés physiques et la formation facile de l'éther butyrique, la présence de l'alcool, exempt d'éther, dans les liquides qui se condensent après avoir traversé le tube.

2°. Ce rapprochement peut encore se formuler à un autre point de vue, auquel les belles expériences de M. Williamson donnent une grande probabilité. On peut dire que l'éther hydrique est à l'alcool ce que l'éther benzoïque est à l'acide benzoïque.

Ainsi l'éther benzoïque résulte de l'union de deux corps distincts : l'acide benzoïque et l'alcool ; et il est susceptible de reproduire ces deux corps. De même, l'éther hydrique résulte de l'union de deux molécules distinctes : dans sa formation, l'alcool joue à la fois et son rôle ordinaire vis-à-vis d'un acide, et le rôle de l'acide lui-même.

En un mot, pour parler un langage plus caractérisé, quoique peut-être moins correct, l'éther hydrique est de l'alcoolate d'oxyde d'éthyle (ou de bicarbure), au même titre que l'éther benzoïque est du benzoate d'oxyde d'éthyle (ou de bicarbure),

$$C^{18}H^{10}O^{4} = C^{14}H^{5}O^{3},\ C^{4}H^{5}O = C^{14}H^{6}O^{4},\ C^{4}H^{4},$$
$$C^{8}\ H^{10}O^{2} = C^{4}\ H^{5}O,\ C^{4}H^{5}O = C^{4}\ H^{6}O^{2},\ C^{4}H^{4}.$$

Ces considérations rapprochent complétement la formation des éthers composés de celle de l'éther hydrique. Les mêmes corps, acides sulfurique, phosphorique, fluorure de bore, qui provoquent la combinaison de l'alcool avec lui-même, pour donner naissance à l'éther hydrique, provoquent également la combinaison de l'alcool avec les acides pour former les éthers composés.

Enfin, ce second point de vue, de même que le premier, implique la possibilité de reproduire, avec l'éther, de l'alcool par simple addition d'eau sans dédoublement étranger. En effet, l'éther benzoïque (benzoate d'oxyde d'éthyle ou de bicarbure) peut, en s'unissant à l'eau, reproduire l'acide benzoïque d'une part, l'alcool de l'autre. De même, l'éther hydrique (alcoolate d'oxyde d'éthyle ou de bicarbure), en s'unissant à l'eau, doit reproduire l'alcool d'une part, et l'alcool encore de l'autre.

$$\left.\begin{array}{ll} & C^{14}H^5O^3,\ C^4H^5O \\ \text{ou} & C^{14}H^6O^4,\ C^4H^4 \end{array}\right\} + 2\,HO = C^{14}H^6O^4 + C^4H^6O^2,$$

$$\left.\begin{array}{ll} & C^4\ H^5O,\ C^4H^5O \\ \text{ou} & C^4\ H^6O^2,\ C^4H^4 \end{array}\right\} + 2\,HO = C^4\ H^6O^2 + C^4H^6O^2.$$

Des faits que j'ai observés résulte précisément cette régénération de l'alcool au moyen de l'éther hydrique. Elle est médiate, et exige le concours d'un acide formant, avec l'éther hydrique, un éther composé.

Ainsi, le double point de vue que j'ai développé fait rentrer ces faits dans la théorie de l'éthyle :

Dans le premier ordre d'idées, l'éther est de l'oxyde d'éthyle ; dans le second, c'est de l'alcoolate d'oxyde d'éthyle. M. Gerhardt a tenté, dans ces derniers temps, d'identifier ces deux points de vue.

Quoi qu'il en soit, il est aisé de voir qu'ils rentrent aussi bien, par un simple changement de synonymie, dans la théorie de l'hydrogène bicarboné ; j'ajouterai même, dans toute théorie conforme aux analogies de constitution que je viens d'indiquer entre l'éther hydrique et les éthers composés, analogies qui me semblent indépendantes de toute hypothèse. Ces analogies se résument en deux mots :

L'éther hydrique est à l'éther benzoïque ce que l'eau est à l'acide benzoïque ;

L'éther hydrique est à l'alcool ce que l'éther benzoïque est à l'acide benzoïque.

II. — *Formation directe des éthers composés au moyen de l'alcool et des acides.*

Si l'éther peut être uni directement aux acides, cette union directe doit se réaliser plus aisément encore avec l'alcool. On connaît déjà, à cet égard, des faits nombreux. La combinaison directe est en général facile avec les acides énergiques ; mais, avec les acides organiques, elle

devient fort lente et fort incomplète (1). Fait-on intervenir l'acide sulfurique, la combinaison, comme M. Thenard l'a montré, s'opère immédiatement et presque en totalité.

J'ai cherché à généraliser la préparation directe des éthers en opérant en vases clos avec le concours du temps et de la chaleur.

Voici quels sont les faits que j'ai observés :

1. Vers 200 à 250 degrés, la combinaison des alcools avec les acides gras, les plus faibles de tous les acides organiques, s'opère avec promptitude et facilité. J'ai ainsi formé, à 250 degrés :

(*a*) L'éther méthylpalmitique, corps cristallin, fusible à 28 degrés, se solidifiant à 22 degrés : M. Duffy n'avait pas réussi à obtenir ce corps par l'intervention de l'acide chlorhydrique (2) ;

(*b*) L'éther éthylpalmitique, fusible à 21°,5, comme M. Fremy l'a indiqué, se solidifiant à 18 degrés, reproduisant par la potasse l'acide palmitique fusible à 61 degrés ;

(*c*) Et l'éther amylpalmitique, substance cireuse, fusible à 9 degrés, reproduisant par la potasse l'acide palmitique fusible à 61 degrés.

La combinaison des alcools avec l'acide gras n'est jamais totale, ni pour l'alcool, ni pour l'acide. Mais la formation de ces trois éthers est la plus abondante possible en présence d'un excès d'acide, qu'on sépare ensuite par la chaux et l'éther.

Ce phénomène constant, combinaison incomplète de part et d'autre, s'est déjà rencontré quand il s'est agi de l'éther hydrique ; il se retrouve dans la réaction de la gly-

---

(1) Ont été produits directement parmi les éthers formés par des acides organiques, les éthers formique, acétique, lécanorique, oxalique, etc. M. Gaultier de Claubry a proposé de préparer les éthers en maintenant l'acide à 140 ou 150 degrés dans une cornue et y faisant tomber goutte à goutte de l'alcool anhydre.

(2) Cf. *The Quarterly Journal of the Chemic. Society*. January 1853, p. 315.

cérine sur les acides. Je reviendrai, dans la troisième partie de ce Mémoire, sur les causes auxquelles il peut être attribué.

La réaction que je viens de rappeler, celle de la glycérine sur les acides, donne naissance, avec chaque acide, à plusieurs combinaisons neutres distinctes, formées par des proportions croissantes d'un même acide. J'ai recherché la même propriété dans les composés que l'alcool forme avec les acides gras. A cette fin, j'ai pris les trois éthers précédemment obtenus et je les ai chauffés de nouveau à 260 degrés pendant quatorze heures avec huit à dix fois leur poids d'acide palmitique. Tous trois se retrouvent, après l'opération, sans aucune modification, soit dans leurs propriétés, soit dans leur point de fusion. Ce fait semble établir une différence profonde entre les alcools et la glycérine.

2. A 100 degrés, j'ai produit en grande abondance, après trente heures de contact, les éthers benzoïque, acétique, butyrique, le dernier surtout. L'éther stéarique même commence à se produire au bout de cent deux heures, mais en très-petite quantité.

3. Ajoute-t-on dans ce dernier cas de l'acide acétique au mélange, l'acide stéarique s'éthérifie complétement au bout de cent deux heures. Ce fait rentre dans l'action connue des acides sulfurique et chlorhydrique; seulement il en diffère par la faible énergie relative de l'acide acétique. Cette énergie est si faible, que, dans l'origine, Scheele avait refusé à l'acide acétique le pouvoir de s'unir directement à l'alcool sans l'intervention d'un acide minéral puissant. Dans l'expérience présente, il joue cependant le rôle d'agent éthérifiant. Il semble, dans ce cas, que la combinaison de l'acide stéarique avec l'alcool soit provoquée par celle qui s'opère entre l'acide acétique et ce même alcool. C'est un phénomène assez net de propagation de la combinaison.

Cette éthérification facile des acides gras dans une

liqueur alcoolique rendue acide, même par l'acide acétique, m'a paru rendre souvent fort délicate la purification de ces corps.

D'après les faits que je viens d'exposer, la combinaison de l'alcool avec les acides s'opère directement, soit avec le concours du temps vers 100 degrés, soit sous l'influence presque immédiate de la chaleur vers 200 à 250 degrés. Le caractère direct de cette réaction, la facilité et la promptitude avec lesquelles elle se produit à 250 degrés, rappellent, jusqu'à un certain point, la combinaison telle qu'on est habitué à l'envisager en chimie minérale.

En chimie minérale, d'ailleurs, la plupart des réactions ne se produisent qu'entre certaines limites de température. Il suffit de se souvenir qu'à — 78 degrés le potassium ne s'unit plus au chlore, et que ce dernier corps peut être distillé sur de l'antimoine. Je citerai encore l'hydrogène et l'oxygène dont l'union exige le concours d'une température rouge, malgré la grande stabilité du composé auquel ils donnent naissance.

Le rôle auxiliaire du temps se retrouve également en chimie minérale ; je n'en rappellerai qu'un exemple : dans la célèbre expérience de Lavoisier, l'analyse de l'air, par l'oxydation du mercure en ébullition, exigea plusieurs jours.

III. — *Décomposition des éthers par l'action de l'eau et des acides.*

Dans ce qui précède, j'ai surtout étudié la formation directe des éthers composés. Cette formation, soit au moyen de l'éther, soit de l'alcool, présente un phénomène particulier : jamais, l'acide d'une part, l'alcool ou l'éther de l'autre n'entrent en totalité en combinaison, quel que soit l'excès respectif et réciproque des corps réagissants.

J'ai cherché à quelle cause pouvait être attribué ce caractère incomplet des réactions. Il paraît dû à l'action dé-

composante exercée sur les éthers par l'eau mise en liberté dans la décomposition même, action dont la présence des acides augmente l'intensité.

L'intervention d'un acide étranger dans cette décomposition se complique d'ailleurs souvent de la production d'un nouvel éther correspondant.

1. Je parlerai d'abord de l'action exercée par l'eau seule.

A. L'eau chauffée à 100 degrés pendant cent deux heures avec les éthers stéarique et oléique commence à les dédoubler avec régénération d'acides stéarique et oléique. Elle n'agit nullement dans ces conditions sur l'éther benzoïque.

B. A 240 degrés, après quelques heures de contact, l'eau commence à acidifier l'éther benzoïque. La décomposition est d'ailleurs assez faible à cette température. Il faut remarquer, pour bien observer cette décomposition, que l'acide benzoïque produit reste dissous presque exclusivement dans l'éther non décomposé.

C. A 240 degrés, dans des conditions identiques, l'éther acétique subit une décomposition considérable : $1^{gr},4$ d'éther acétique et 1 gramme d'eau ont produit $0^{gr},47$ d'acide acétique libre. La moitié environ de l'éther acétique s'est donc trouvée ainsi décomposée.

2. L'action de l'eau est activée par la présence d'un acide libre ; en effet :

A. L'acide acétique étendu de 2 à 3 volumes d'eau, par un contact de cent six heures à 100 degrés, acidifie notablement les éthers stéarique, butyrique et benzoïque sans produire d'éther acétique en proportion sensible.

B. L'acide benzoïque active à 240 degrés la décomposition de l'éther acétique. En effet, $1^{gr},4$ d'éther acétique, 1 gramme d'eau et $0^{gr},05$ d'acide benzoïque ayant été chauffés à 240 degrés, dans le même bain et dans des conditions identiques à celles de la réaction de l'eau seule, j'ai obtenu $0^{gr},65$ d'acide acétique, c'est-à-dire près de moitié plus que par la seule action de l'eau. Il s'est formé en même

temps des traces d'éther benzoïque, la plus grande partie de cet acide demeurant d'ailleurs libre.

Ce fait met en évidence le rôle décomposant propre à l'acide benzoïque.

On remarquera que l'influence décomposante exercée par un acide peut intervenir, même dans l'action de l'eau pure sur un éther. Elle peut se développer dès que, par l'action seule de l'eau, une petite portion de l'acide contenu dans l'éther est devenue libre. L'eau commence l'action, l'acide produit accélère la décomposition commencée.

3. L'acide qui produit la décomposition peut entrer pour sa part en combinaison avec l'alcool : le phénomène n'est plus alors qu'un simple déplacement d'un acide par un autre.

A. L'action de l'acide benzoïque sur l'éther acétique se complique déjà de ce phénomène.

B. Il est surtout marqué avec l'acide chlorhydrique fumant. Ce corps, en effet, produit en cent six heures à 100 degrés une décomposition avec les éthers acétique (fait déjà signalé par Duflos), butyrique, benzoïque, stéarique. Les acides sont mis en liberté, et il se forme de l'éther chlorhydrique. Le déplacement de l'acide organique n'est d'ailleurs jamais complet, si ce n'est dans le cas de l'éther stéarique.

Ainsi on peut à volonté, soit éthérifier un acide faible, soit décomposer son éther sous l'influence de l'acide chlorhydrique et même de l'acide acétique. Cette éthérification des acides soit médiate, soit directe, avec séparation d'eau, et cette décomposition réciproque de leurs éthers sous l'influence de l'eau ou des corps éthérifiants, résultent de la présence de l'eau en excès dans un cas, et de l'alcool en excès dans l'autre. La masse et l'énergie relative des acides réagissants concourent aussi aux phénomènes.

C'est un nouvel exemple de la limitation et de la réciprocité des combinaisons et des décompositions produites dans des conditions en apparence identiques.

...tion apparente des réactions n'est pas rare
...nérale. Je rappellerai seulement la combinai-
...et de l'hydrogène par l'étincelle électrique et
...tion partielle de l'acide chlorhydrique gazeux
...e étincelle.

... NOUVELLES COMBINAISONS DU COBALT;

PAR M. ROGOJSKI.

...det a publié dernièrement, dans le *Philosophical* ... octobre 1851, et dans les *Annales de Chimie* ...*sique*, 3e série, tome XXXIII, page 483, sur de ...combinaisons ammoniacales du cobalt, un Mé... il signale, entre autres, l'existence d'un com... fait extraordinaire et sans exemple dans la série ...inaisons connues :

$$2\,ClCo,\ NH^4Cl,\ 4NH^3.$$

...que l'auteur considère comme renfermant du pro...ure de cobalt, présente plusieurs réactions qui ne ...dent pas avec cette composition.

...l'invitation de M. Gerhardt, j'ai entrepris, dans son ...toire, des expériences sur le même sujet, dans le but ...aircir la composition de ce corps singulier, et de cher... de nouveaux faits qui permissent de se rendre compte ... véritable nature.

...ai découvert, dans le cours de ces recherches, un nou... composé entièrement différent de celui de M. Claudet, ...e crois être arrivé à la vraie formule de ce dernier corps.

Je vais exposer brièvement les résultats de mes expé...ences. J'aurais volontiers donné plus d'extension à ce ...l; mais M. Fremy ayant annoncé récemment des ...hes sur les combinaisons ammoniacales du cobalt,

je laisse à cet habile chimiste le soin de combler les lacunes que présente encore mon travail.

Action de l'ammoniaque sur le chlorure de cobalt.

Une dissolution concentrée de chlorure cobalteux donne, par l'addition de l'ammoniaque, un précipité vert-bleuâtre. Ce précipité, insoluble dans l'eau froide, devient olivâtre par l'eau chaude. Les acides le dissolvent, en formant une liqueur rouge de la couleur des sels cobalteux ordinaires. La potasse caustique en dégage de l'ammoniaque à chaud, et ne l'altère pas à froid. Ce précipité ne semble donc être qu'un sel ammoniacal correspondant aux sels cobalteux ordinaires.

L'ammoniaque en excès dissout le précipité vert-bleuâtre formé par elle dans le chlorure cobalteux, et donne une liqueur d'un vert olive foncé qui, en absorbant de l'oxygène, passe rapidement au brun foncé. Le lendemain, on trouve la liqueur entièrement transformée en sel cobaltique; car, en ajoutant de l'acide chlorhydrique, il se produit une abondante effervescence de gaz oxygène sans chlore. La liqueur s'échauffe, et, à mesure qu'elle est neutralisée, passe du brun au rouge-violet.

Un excès d'acide chlorhydrique concentré produit une poudre rouge-brique, et la liqueur devient plus foncée, ou même bleue, quand on emploie un grand excès d'acide chlorhydrique concentré.

Lorsqu'on emploie des liqueurs diluées, tantôt il ne se précipite rien à froid, tantôt il se précipite une poudre violette, et la liqueur conserve une couleur d'un rouge vineux. Acidulée, séparée du précipité, et concentrée par l'évaporation à chaud, la liqueur donne en abondance le sel de M. Claudet, une petite quantité d'un sel jaune-orangé, et, à la fin, un sel double de chlorure cobalteux et de chlorure ammonique.

Lorsqu'on traite par l'eau ou par les acides étendus la

poudre rouge-brique produite par l'acide chlorhydrique concentré dans le liquide ammoniocobaltique, elle se divise en une poudre d'un brun violet sale, et en une liqueur rouge foncé, contenant un sel jaune-orangé. Celui-ci s'obtient quel que soit le traitement employé, qu'on ait opéré à chaud ou à froid, qu'on ait employé, comme précipitant, de l'alcool ou de l'acide chlorhydrique concentré. Le sel jaune-orangé est mêlé, dans cette liqueur, à d'autres sels de cobalt, dont la nature varie suivant le traitement. La chaleur donne toujours le chlorure de Claudet; l'acide chlorhydrique on l'alcool précipite à froid un mélange du sel jaune-orangé avec un autre sel de cobalt, dont j'ignore la composition.

Pour extraire le sel jaune-orangé de la liqueur provenant de la dissolution du corps rouge-brique dans l'eau acidulée, on peut, ou concentrer la liqueur par l'évaporation à chaud, de manière à précipiter les autres sels, ou opérer à froid, en précipitant le sel jaune-orangé par l'alcool et l'acide chlorhydrique, qui ne précipitent pas en quantité notable les autres combinaisons.

Si l'on emploie l'évaporation à chaud, comme moyen de séparation des sels étrangers, il faut avoir soin d'aciduler préalablement les liqueurs, autrement la chaleur les décompose avec dégagement d'ammoniaque et précipitation simultanée d'un oxyde noir de cobalt. La dissolution d'un rouge vineux, provenant de la décomposition du corps rouge-brique par l'eau acidulée, dissolution qui est un mélange du sel jaune avec d'autres sels de cobalt, précipite le sel de Claudet au fur et à mesure qu'elle s'évapore. Celui-ci, étant moins soluble dans l'acide chlorhydrique que le sel jaune-orangé, se précipite, par le refroidissement, en beaux cristaux d'un rouge cramoisi. La liqueur, rouge au commencement, devient de plus en plus jaune à mesure que le sel de Claudet s'en sépare.

Je préfère la séparation du sel jaune-orangé par l'alcool

absolu et l'acide chlorhydrique concentré; par l'emploi de ces deux réactifs, ce sel se précipite, après quelques heures, en totalité. Les petits cristaux jaunes-brunâtres, qu'on obtient ainsi, sont loin d'être le sel à l'état de pureté; ils contiennent d'autres sels rouges de cobalt. Si on les redissout dans une petite quantité d'eau, ils se décomposent en sel jaune-orangé, qui reste en dissolution, et en une petite quantité d'un autre sel de cobalt d'un rose pâle. On acidifie légèrement, avec l'acide chlorhydrique, la liqueur jaune obtenue, et on l'évapore. De cette manière il se précipite du sel de Claudet, et la liqueur, rougeâtre au commencement, devient jaune d'or par le refroidissement. On n'a qu'à l'abandonner pour obtenir, après quelques jours, de petits octaèdres plus ou moins modifiés, qui, recristallisés une seconde fois, donnent le sel parfaitement pur.

Le sel jaune-orangé n'étant que le produit de la décomposition du sel de cobalt rouge-brique, a besoin d'être préparé avec de grandes quantités de chlorure cobalteux. Il ne représente qu'une faible fraction de la quantité de chlorure employé.

Chlorhydrate de dicobaltinamine.

La composition du sel rouge-orangé, dont je viens d'indiquer la préparation, se déduit des dosages suivants, qui ont été faits sur des produits provenant de différentes préparations.

I. $0^{gr},500$, cristallisés et séchés sur l'acide sulfurique, ont donné 0,797 de chlorure d'argent.

II. $0^{gr},517$ d'une autre préparation, cristallisés et séchés sur l'acide sulfurique, ont donné 0,114 de cobalt métallique (par la calcination dans le gaz hydrogène).

III. $0^{gr},435$, cristallisés et séchés à 100 degrés, ont donné 0,256 d'eau.

IV. $0^{gr},200$, cristallisés et séchés à 100 degrés, ont donné $51^{cc},5$ d'azote à 760^{mm} de pression et 8 degrés de température.

cristallisés et desséchés à 100 deg[illegible]

[illegible] dans le gaz hydrogène, 0,105 de [illegible]

[illegible] d'une troisième préparation, cristal[illegible]

[illegible] ont donné 0,122 de cobalt métallique.

[illegible] de la même préparation, cristallisés et séchés [illegible]

[illegible]ique et calcinés avec du carbonate de soude, ont donné

[illegible]lorure d'argent.

[illegible]439 de la même préparation, cristallisés et séchés à

[illegible] ont donné 0,255 d'eau.

[illegible] d'une quatrième préparation, cristallisés et séchés

[illegible]furique, ont donné 0,230 d'eau.

[illegible]ses conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
[illegible]	[illegible],8	»	»	»	»	»	39,9	»	»
[illegible]	[illegible]	22,0	»	»	21,8	22,0	»	»	»
[illegible]	[illegible]	»	»	31,25	»	»	»	»	»
[illegible]	[illegible]	»	6,5	»	»	«	»	6,5	6,8

[illegible]alyses précédentes démontrent que le sel jaune-[illegible]t composé d'une proportion de chlorure cobaltique [illegible]correspondant au chlorure ferrique), et de six [illegible]es d'ammoniaque :

$$Co^2Cl^3, 6\,NH^3.$$

[illegible]ourrait aussi, en suivant l'analogie qui existe entre le [illegible]dent et les sels de diplatinamine découverts et dé-[illegible] M. Gerhardt, où les rapports de composition sont [illegible]bles, exprimer mes analyses par une formule plus [illegible] qui fait davantage ressortir les relations que mon [illegible]e présente avec ces sels de platine,

$$Cl\,H, N^2H^5 co.$$

[illegible]te formule, où *co* équivaut à $Co^{\frac{2}{3}}$ (*cobalticum*, équi-[illegible]t du cobalt dans les sels cobaltiques), exprime la com-[illegible] du chlorhydrate d'un alcali, auquel je donne le

nom de *dicobaltinamine*, et qui représente une molécule double d'ammoniaque, dans laquelle l'atome d'hydrogène est remplacé par un équivalent de *co*.

Les nombres théoriques qu'on déduit de la formule précédente exigent :

Cl........	35,5	39,8
co.........	19,7	22,1
N^2........	28,0	31,4
H^6........	6,0	6,7
	89,2	100,0

La composition précédente se trouve confirmée par les analyses que j'ai faites du sulfate, de l'azotate et du chloroplatinate, qu'on obtient avec le sel jaune-orangé.

Voici quelques caractères du chlorhydrate de dicobaltinamine.

Il est assez soluble dans l'eau froide, et très-soluble dans l'eau chaude ; la solution, soumise à l'ébullition, devient un peu plus foncée, mais elle reprend sa couleur primitive par le refroidissement, et n'est pas altérée.

Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique ne précipitent le sel de la solution aqueuse à froid ni à chaud. A l'état concentré, ces acides ne l'altèrent pas ; ils jaunissent légèrement par l'ébullition, et tout le sel se précipite par le refroidissement du liquide.

La potasse caustique n'agit pas à froid sur la dissolution du chlorhydrate de dicobaltinamine ; si l'on chauffe légèrement le mélange, il se produit un précipité bleu-brunâtre, sans qu'il se dégage de l'ammoniaque. Si l'on verse de l'acide chlorhydrique sur le précipité produit ainsi par la potasse, on obtient une liqueur jaune, analogue au sel non décomposé, sans qu'il se dégage du chlore. Lorsqu'on chauffe à l'ébullition le chlorhydrate de dicobaltinamine avec la potasse, le précipité est brun, et l'acide chlorhydrique en dégage alors du chlore, ce qui indique évidem-

ment que le sel est un composé cobaltique, et non un sel cobalteux.

L'ammoniaque ne dissout pas à froid le chlorhydrate de dicobaltinamine, ni ne l'altère à chaud. Le sulfure ammonique produit, dans la solution de ce sel, un précipité noir, un peu soluble dans un excès du précipitant. Le phosphate de soude et le chlorure ammonique ne produisent aucun changement ni à froid ni à chaud. L'alcool absolu ne dissout pas le sel à froid; il le précipite de sa solution aqueuse, et ne le dissout que fort peu à chaud.

Chloroplatinate de dicobaltinamine.

On l'obtient par le mélange d'une dissolution de chlorhydrate de dicobaltinamine avec une solution de bichlorure de platine. Il se produit un précipité jaune, soluble à chaud dans l'eau chargée de bichlorure de platine; le liquide dépose, par le refroidissement, une poudre cristalline composée de petites aiguilles. Examinée au microscope, la poudre cristalline paraît parfaitement homogène et entièrement différente d'un précipité de chloroplatinate d'ammoniaque.

Voici les analyses qui établissent la composition du chloroplatinate de dicobaltinamine :

I. $0^{gr},365$ de matière, cristallisés et séchés sur l'acide sulfurique, ont donné 0,160 somme de platine et de cobalt, par la calcination dans un courant d'hydrogène. Le résidu métallique, dissous dans l'acide sulfurique, a donné 0,132 de platine métallique, pesé directement, et 0,028 de cobalt par déduction.

II. $0^{gr},308$ de la même préparation, cristallisés et séchés sur l'acide sulfurique, ont donné 0,093 d'eau.

III. $0^{gr},424$ de la première préparation, cristallisés et séchés sur l'acide sulfurique, ont donné par la calcination avec le carbonate de soude 0,668 de chlorure d'argent.

IV. $0^{gr},348$ d'une seconde préparation, cristallisés et séchés sur l'acide sulfurique, ont donné 0,105 d'eau.

V. $0^{gr},449$ de la seconde préparation, cristallisés et séchés sur l'acide sulfurique, ont donné 0,196 somme de platine et de cobalt. Le résidu dissous dans l'acide sulfurique a donné 0,163 de platine pesé et 0,33 de cobalt par déduction.

Ces analyses donnent les nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Chlore........	»	»	39,3	»	»
Hydrogène....	»	3,4	»	3,3	»
Platine.......	36,0	»	»	»	36,3
Cobalt........	7,6	»	»	»	7,3

Ces nombres correspondent à la formule suivante,

$$PtCl^3H,\ N^2H^5co + Aq.$$

Cette formule exige :

Cl^3.............	106,5	38,5
N^2.............	28,0	10,1
H^8.............	8,0	2,9
Pt.............	99,0	35,7
co.............	19,7	7,1
O.............	16,0	5,7
	277,2	100,0.

Dans la notation généralement suivie, on obtiendrait la formule

$$3\,PtCl^2,\ Co^2Cl^3,\ 6NH^3 + 3\,Aq,$$

qui n'exprime pas l'analogie de composition que le sel présente avec les chloroplatinates des autres bases.

Le chloroplatinate de dicobaltinamine se distingue du simple chloroplatinate d'ammoniaque, son analogue, par les caractères suivants. Le premier est assez soluble dans l'eau chaude contenant un excès de bichlorure de platine, tandis que le chloroplatinate d'ammoniaque est très-peu soluble dans l'eau chaude, et moins encore dans l'eau chargée de bichlorure de platine. Les cristaux de chloro-

platinate de dicobaltinamine sont en aiguilles d'un jaune orangé foncé, tandis que le chloroplatinate d'ammoniaque se présente en petits octaèdres d'un jaune citroné. Enfin, ces deux sels se distinguent le mieux par les produits de décomposition qu'ils donnent sous l'influence de la chaleur. Par la calcination, le chloroplatinate d'ammoniaque dégage du chlorhydrate d'ammoniaque, et laisse un résidu de platine qui ne se dissout pas dans les acides, tandis que le chloroplatinate de dicobaltinamine, à part les mêmes produits, donne un résidu d'oxyde de cobalt, qui se dissout dans l'acide sulfurique avec la coloration rouge propre aux sels cobalteux ordinaires.

Chlorosulfate de dicobaltinamine.

J'ai obtenu ce sel en beaux prismes droits, à base rectangulaire, d'un jaune rougeâtre, en précipitant à froid, par le sulfate d'argent solide, la dissolution aqueuse du chlorhydrate de dicobaltinamine, et abandonnant sur l'acide sulfurique la solution filtrée.

Pour doser le soufre et le chlore contenu dans le sel, je l'ai calciné avec du carbonate de soude desséché. Voici les résultats que j'ai obtenus :

I. $0^{gr},360$, cristallisés et séchés sur l'acide sulfurique, ont donné 0,275 du sulfate barytique.

II. $0^{gr},341$ des mêmes cristaux, séchés sur l'acide sulfurique, ont donné 0,160 de chlorure d'argent.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	I.	II.
Chlore.........	11,8	»
Soufre.........	»	10,6

Ces dosages correspondent à équivalents égaux de soufre et de chlore; d'après le calcul, il faudrait obtenir, pour la composition d'un sel composé d'atomes égaux de chlorhy-

drate et de sulfate neutre de dicobaltinamine :

Chlore.........	12,2
Soufre.........	10,7

Le sel précédent est évidemment l'analogue du sulfate de platine ammoniacal décrit par M. Gros, et que M. Gerhardt considère comme un sel double de bichlorhydrate et de bisulfate de diplatinamine (1),

$$\left.\begin{array}{l} ClH,\ N^2H^5co \\ +\ SO^4H^2,\ 2\,N^2H^5co \end{array}\right\}\ \text{chlorosulfate de dicobaltinamine.}$$

$$\left.\begin{array}{l} 2\,ClH,\ N^2H^4pt^2 \\ +\ SO^4H^2,\ N^2H^4pt^2 \end{array}\right\}\ \text{bichlorosulfate de diplatinamine.}$$

Azotate de dicobaltinamine.

Ce sel se produit facilement en précipitant à chaud, par le nitrate d'argent, une dissolution acidulée de chlorhydrate de dicobaltinamine. Il cristallise avec une grande facilité en petites aiguilles jaune-orangé, très-solubles dans l'eau, presque insolubles dans les acides.

Les dosages de l'azote et de l'hydrogène m'ont donné les nombres suivants :

I. $0^{gr},166$, cristallisés et séchés sur l'acide sulfurique, ont donné 51 centimètres cubes d'azote à 765 millimètres de pression et 11 degrés de température.

II. $0^{gr},366$, cristallisés et séchés sur l'acide sulfurique, ont donné 0,175 d'eau.

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.
Azote........	36,5	»
Hydrogène....	»	5,3

Ces nombres correspondent à la formule du nitrate de dicobaltinamine

$$NO^3H,\ N^2H^5co,$$

(1) *Recherches sur les combinaisons ammoniacales du platine.*

qui exige :

N^3	42,0	36,3
H^6	6,0	5,2
co	19,7	
O^3	48,0	
	115,7	

Tous mes efforts pour doser avec exactitude le cobalt de ce sel ont été infructueux. Après avoir introduit la matière dans un tube à boule médiane, je l'humectai avec quelques gouttes d'acide sulfurique, puis j'y fis passer longtemps un courant d'hydrogène en chauffant fortement à la lampe. Il se dégagea de l'acide azotique, plus tard du sulfate d'ammoniaque, et il resta dans le tube un mélange d'oxyde et de sulfure de cobalt. J'essayai de décomposer ce résidu par le gaz chlorhydrique, en chauffant en même temps; les résultats ne furent pas satisfaisants. Ils le furent davantage quand j'employai le chlore pour enlever le soufre, et que je calcinai ensuite, dans un courant d'hydrogène, le résidu de chlorure; toutefois, bien qu'alors le résultat se rapprochât davantage de la quantité de cobalt supposée par la théorie, il restait encore un peu de soufre dans le résidu de cobalt.

Quoi qu'il en soit, les dosages de l'azote et de l'hydrogène prouvent évidemment que mon sel est l'azotate neutre du dicobaltinamine.

Les propriétés de l'azotate de dicobaltinamine correspondent entièrement à celles des autres sels de cette base. Il cristallise en petites aiguilles, quelquefois en tables d'un jaune doré; l'eau chaude le dissout en bien plus grande quantité que l'eau froide, où il est d'ailleurs assez soluble. Les acides concentrés ne l'altèrent pas, ni en cristaux, ni en dissolution; ils ne l'altèrent pas davantage si on les chauffe avec le sel à une température qui ne dépasse pas le degré de décomposition des azotates. La potasse et l'ammoniaque ne le précipitent pas à froid; mais, à chaud, la potasse en précipite un composé bleu-brunâtre, qui se dissout

à froid dans les acides avec une couleur jaune. Calciné à l'air, il fait explosion en donnant des vapeurs rouges et un résidu d'oxyde de cobalt.

J'ai obtenu deux *sulfates* différents de dicobaltinamine, dont l'un m'a paru être le sulfate neutre, et l'autre le sulfate acide, à en juger par les quantités de sulfate de baryte obtenues à l'analyse. Les cristaux de ces deux sels différaient un peu par la forme, et plus encore par la couleur. Je n'ai pas voulu continuer mes recherches sur ces sulfates, M. Fremy les ayant, à ce qu'il paraît, également obtenues.

Sel de Claudet.

J'ai fait deux dosages du cobalt contenu dans le sel de M. Claudet, et j'ai obtenu exactement les mêmes nombres que ce chimiste. Je ne crois pas, toutefois, que sa formule soit exacte, quant à l'hydrogène. En effet, cette formule correspond à celle d'un composé cobalteux, tandis que les réactions du sel sont manifestement celles d'un composé cobaltique.

Voici deux faits qui en sont la preuve évidente :

1°. La dissolution du sel précipite, par la potasse, un oxyde brun qui, mis en contact avec l'acide chlorhydrique, dégage du chlore ; sous ce rapport, le sel de Claudet se comporte donc comme le chlorure dont j'ai donné l'analyse dans ce travail.

2°. Je calcinai quelques grammes du sel, en recueillant le gaz sous le mercure ; je laissai perdre les premières portions, et fis absorber les dernières seulement par l'acide sulfurique dilué. Elles s'absorbaient presque entièrement, en ne laissant qu'un très-faible résidu qui *éteignit immédiatement une allumette enflammée*. Le résidu inabsorbable était extrêmement faible, par rapport à la quantité absorbée par l'acide sulfurique, et c'est peut-être cette minime quantité qui a échappé à l'attention de M. Claudet.

Le résidu de la calcination ne se compose que de chlorure cobalteux parfaitement pur.

Si l'on retranche l'atome d'hydrogène des rapports adoptés par M. Claudet,

$$Co^2 Cl^3 N^5 H^{16},$$

on obtient

$$Co^2 Cl^3 N^5 H^{15},$$

et cette formule rend parfaitement compte de la transformation opérée par la chaleur. En effet, la formule ainsi modifiée correspond à une combinaison de chlorure cobaltique, renfermant une proportion d'ammoniaque de moins que mon chlorure,

$$Co^2 Cl^3, 5 NH^3.$$

Or, par la chaleur, 3 proportions de ce sel donnent :

6	proportions de chlorure cobalteux..	$Co^6 Cl^6$
3	proportions de chlorhydrate d'amm.	$Cl^3 H^{12} N^3$
22	volumes d'ammoniaque..........	$H^{33} N^{11}$
1	volume d'azote.................	N
		$Co^6 Cl^9 H^{45} N^{15}$

Quand on songe qu'il ne peut se dégager, dans cette réaction, que 1 volume d'azote pour 22 volumes d'ammoniaque, on conçoit parfaitement l'erreur qui a pu être commise dans l'appréciation de la compositien du gaz, provenant de l'action de la chaleur sur le sel de Claudet.

D'ailleurs, la composition de ce dernier sel paraît avoir ses analogues, à en juger d'après des résultats que M. Gerhardt a bien voulu me communiquer sur ses nouveaux sels de palladium.

Le sel de M. Claudet peut être considéré comme un sel double, composé de 2 équivalents de chlorhydrate de dicobaltinamine et de 1 équivalent d'un chlorhydrate correspondant à la cobaltinamine, base encore à trouver :

$$2 (Cl H, N^2 H^5 co) + (Cl H, NH^2 co).$$

Les formules compliquées que M. Claudet assigne à son chloroplatinate et à son chloromercurate ne sont probablement pas exactes non plus; il est possible que le chlorhydrate double se scinde, dans les réactions, pour donner naissance au chloroplatinate et au chloromercurate, correspondant à l'une ou à l'autre base. Voici, en effet, la formule du *chloromercurate* de dicobaltinamine, qui donne exactement les nombres obtenus par M. Claudet (1),

$$2\,ClHg + ClH,\ N^2H^5Co.$$

	Calcul.	Analyse de M. Claudet.
Chlore............	29,8	29,84
Cobalt............	5,4	5,65

On voit, par ce qui précède, que la composition des dérivés du sel de Claudet a besoin d'être vérifiée par de nouvelles analyses.

Les découvertes de composés azotés analogues à l'ammoniaque et à ses sels, se multipliant de plus en plus depuis quelque temps, je terminerai ce travail par quelques considérations sur la composition de ces composés, interprétée d'après les deux théories qui ont été émises sur leur constitution. Ces deux théories ne peuvent pas être considérées comme opposées; chacune d'elles résume un certain ordre de faits.

La première théorie, connue sous le nom de théorie de l'ammoniaque, admet que tous les sels ammoniacaux sont composés d'ammoniaque et d'un acide hydraté ou hydrogéné :

$Cl^2H^2 + N^2H^6$, chlorhydrate d'ammoniaque;
$SO^3, H^2O + 2(NH^3)$, sulfate d'ammoniaque neutre.

Ces formules expriment simplement le mode de forma-

---

(1) M. Claudet admet les rapports très-compliqués :

$$Co^2Cl^3,\ ClH,\ 6\,HgCl,\ 5\,NH^3.$$

tion des sels ammoniacaux par l'ammoniaque, et les acides hydratés, ou les hydracides.

Quant aux azotures, on ne les comprend pas dans cette théorie en les assimilant à l'ammoniaque; mais on les compare, en général, avec les oxydes, les chlorures ou les sulfures.

Les composés formés par l'ammoniaque et un sel métallique sont aussi considérés comme de simples combinaisons directes dans la théorie de l'ammoniaque. Mon chlorure de cobalt ammoniacal serait donc simplement

$$Co^2Cl^3 + 6NH^3.$$

L'autre théorie est celle de l'ammonium, proposée par Ampère, et complétée depuis, pour être appliquée aux sels métalliques, par MM. Gerhardt et Laurent. Ampère proposa de considérer la combinaison produite par la décomposition du sel ammoniac par la pile, et qui se décompose en ammoniaque, hydrogène et mercure, comme un amalgame de mercure avec un métal composé, qu'il appela *ammonium*. Cette théorie explique avec facilité les réactions des sels ammoniacaux par leur double décomposition avec les sels métalliques, ainsi que l'analogie de forme qui existe entre ces sels et les sels de potasse. Aussi a-t-elle été presque exclusivement adoptée par la plupart des chimistes.

On a objecté, contre la théorie de l'ammonium, que le groupe NH^4 n'était pas connu à l'état de liberté, et qu'il fallait, pour l'appliquer aux alcalis organiques, admettre un grand nombre de radicaux hypothétiques, tels que le morphinium, le strychninium, etc. On lui a reproché aussi, comme contraire à toute expérience, que, selon elle, le chlore, qui a une affinité très-grande pour l'hydrogène, abandonnerait celui-ci à l'ammoniaque, tandis que, cependant, on ne peut pas effectuer la combinaison directe de l'ammoniaque avec l'hydrogène.

On peut répondre à ces objections en disant, avec M. Gerhardt, que l'admission du groupe ammonium NH^4, comme préexistant d'*une manière absolue* dans tous les composés ammoniacaux, n'est nullement nécessaire; que la théorie de l'ammonium ne résume qu'un certain ordre de métamorphoses, où le groupe NH^4 vient remplacer les métaux simples; qu'elle n'est point, par conséquent, l'expression de la constitution absolue des sels ammoniacaux, mais qu'elle résume les doubles échanges que ces sels, ainsi que les sels des alcalis organiques, ont de commun avec les sels métalliques; et enfin, qu'en considérant un autre ordre de métamorphoses que le double échange, il peut être tout aussi, et même plus avantageux, d'employer la théorie de l'ammoniaque au lieu de celle de l'ammonium.

Dans la théorie de l'ammoniaque, le chlorure que j'ai décrit dans ce Mémoire est une combinaison d'acide chlorhydrique et d'un alcali semblable à l'ammoniaque, 2 molécules d'ammoniaque s'étant réunies pour en former une seule, et le cobalticum y remplaçant 1 atome d'hydrogène,

$$Cl\,H,\ N^2 H^5 co.$$

Dans la théorie de l'ammonium, le même sel devient un chlorure d'ammonium, dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par du cobalticum et par de l'ammonium,

$$Cl,\ N \left\{ \begin{array}{l} NH^4 \\ H^2 \\ co \end{array} \right.$$

En terminant, je me fais un devoir de remercier publiquement M. Gerhardt, qui a bien voulu m'assister de ses bons conseils pendant tout le temps que je me suis livré aux recherches précédentes.

NOTE SUR UN NOUVEAU SEL DOUBLE A BASE DE MERCURE;

Par M. E. SAINT-EVRE.

Quand on veut préparer du cyanure de mercure au moyen de l'acide prussique et de l'oxyde rouge de ce métal, on sait qu'il faut observer certaines précautions. Ainsi, par exemple, il convient de laisser dans la liqueur un léger excès d'acide prussique.

Le cyanure de mercure peut, en effet, dissoudre une certaine quantité d'oxyde, soit à chaud, soit à la température ordinaire, et se combiner à 1 ou à 3 équivalents d'oxyde pour 1 équivalent de cyanure, en même temps que la liqueur devient alcaline, si l'on vient à ajouter plus d'oxyde qu'il n'en faut pour déterminer la saturation.

Ce ne sont cependant pas les seuls produits qui peuvent se former dans cette circonstance; il se forme un sel double, soluble dans l'eau bouillante, et qu'on peut séparer par cristallisation.

On l'obtient facilement au moyen du procédé suivant : on prépare une liqueur fortement chargée d'acide prussique en distillant un mélange de 10 parties de prussiate jaune et de 7 parties d'acide sulfurique étendu de 14 parties d'eau, et recueillant le premier tiers du produit. On sature au moyen de l'oxyde rouge, ajouté en petite quantité chaque fois, et en ayant soin d'agiter pour renouveler le contact. On reprend alors la masse par l'eau bouillante; le cyanure de mercure cristallise par refroidissement, et le nouveau sel reste dans l'eau mère, laquelle est devenue alcaline aux papiers réactifs. On évapore cette eau mère à pellicule, et la combinaison en question ne tarde pas à se déposer sous forme de petites lames micacées, qu'il est aisé de purifier par de nouvelles cristallisations.

Les propriétés de ce sel sont les suivantes : il est peu

d, très-soluble dans l'eau bouillante; une
longée finirait cependant par le décomposer.
it au bout de plusieurs heures. On voit alors
ser du mercure à l'état métallique.
it par se colorer sous l'influence de la lumière so-
is, à la lumière diffuse, il ne paraît pas subir
on. La chaleur le fait détoner avec violence, tel-
i cru, dans les premiers moments, avoir af-
un fulminate, ou bien à de l'oxalate de mercure
purement et simplement. Aussi est-il bon, dans la préparation du cyanure de mercure, d'être prévenu de cette particularité.

L'acide sulfurique, sous l'infl nce d'une légère chaleur, en dégage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, en même temps qu'une petite po tion du mercure passant à l'état métallique détermine un dégagement d'acide sulfureux. Il reste un magma gélatin forme, identique à celui que produit, dans les mêmes cir nstances, le cyanure de mercure au contact de l'acide su rique.

La potasse en fusion en dégage de l'ammoniaque; le même alcali en dissolution en précipite du mercure sous la forme d'une poudre grise très-divisée.

Les analyses ont fourni les nombres suivants :

I. $1^{gr},418$ de matière ont donné 0,014 d'eau et 0,402 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},934$ de matière ont donné 0,005 d'eau et 0,257 d'acide carbonique.

III. $1^{gr},590$ de matière ont donné $107^{cc},2$ d'azote, à la température de $19^{o},5$ et à la pression de $0^{m},7397$.

IV. $0^{gr},737$ de matière ont donné $50^{cc},2$ d'azote, à la température de $18^{o},2$ et à la pression de $0^{m},7373$.

V. $1^{gr},066$ de matière ont donné 0,8475 de mercure.

VI. $1^{gr},651$ de matière ont donné 1,317 de mercure.

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C......	7,73	7,50	»	»	»	»
H......	0,10	0,05	»	»	»	»
Az.....	»	»	7,62	7,58	»	»
Hg.....	»	»	»	»	79,50	79,77

L'augmentation de poids du tube à eau est due à ce qu'il n'est guère possible d'éviter la volatilisation d'une petite quantité de vapeur de mercure, qu'on retrouve dans le tube adducteur. On voit donc que le sel est anhydre.

Maintenant la formule

$$C^{10}\,Az^4\,Hg^6\,O^4$$

exige :

C^{10}.........	60	8,02
Az^4........	56	7,48
Hg^6........	600	80,21
O^4.........	32	4,29
	748	100,00

Cherchons maintenant à nous rendre compte de la formation du nouveau composé; elle peut se dédoubler de cette manière :

$$C^{10}\,Az^4\,Hg^6\,O^4 = 4(C^2\,Az\,Hg) + C^2\,O^3,\ Hg^2\,O.$$

Ce serait, par conséquent, la combinaison de 4 équivalents de cyanure avec 1 équivalent d'oxalate de protoxyde de mercure.

On sait que 1 équivalent d'acide prussique mis en présence de 4 équivalents d'eau, se dédouble en acide formique et en ammoniaque : on sait, d'autre part, que les formiates en présence des corps oxydants, se transforment aisément en oxalates ou en carbonates, et qu'enfin le cyanure de mercure est susceptible de se combiner avec une foule de sels. Ceci posé, il suffit, pour se rendre compte de la formation du nouveau sel, de prendre les quantités d'acide prussique et d'oxyde

de mercure susceptibles de donner naissance, par leur décomposition réciproque, à 4 équivalents d'eau. On a donc

$$4(C^2AzH) + 4(HgO) = 4(HO) + 4(C^2AzHg).$$

Mais, d'autre part, ces 4 équivalents d'eau, en présence d'un cinquième équivalent d'acide prussique, déterminent la décomposition connue en ammoniaque et acide formique,

$$C^2AzH + 4HO = C^2HO^3, HO + AzH^3.$$

Il se fait donc du formiate de mercure, et peut-être, momentanément au moins, un sel double ammoniacal; mais, sous l'influence oxydante d'un excès d'oxyde de mercure et de la température de l'ébullition, l'ammoniaque se dégage avec les vapeurs d'eau; celles-ci deviennent, en effet, alcalines, en même temps que le formiate, perdant 1 équivalent d'hydrogène, se transforme en oxalate de protoxyde,

$$C^2HO^3, HO + 2(HgO) = C^2O^3, Hg^2O + 2(HO).$$

Cet oxalate de protoxyde se combine alors aux 4 équivalents de cyanure de mercure employés pour constituer le nouveau sel, représenté par la formule

$$C^{10}Az^4Hg^6O^4 = 4(C^2AzHg), C^2O^3, Hg^2O.$$

DE L'ACTION DES ALCALIS SUR LES ROCHES;

PAR M. DELESSE.

Je me suis proposé d'étudier l'action exercée par les alcalis sur les roches, et plus spécialement sur les roches éruptives.

A cet effet, 2 grammes de la roche que je voulais essayer étaient pulvérisés et mis dans une fiole avec cinq fois leur poids de potasse pure à l'alcool. On ajoutait de l'eau, de

manière à former une lessive de potasse concentrée qu'on chauffait sur le bain de sable et qu'on maintenait à la température de l'ébullition pendant une heure. On ne laissait d'ailleurs pas cette lessive arriver au degré de concentration auquel l'attaque de la fiole aurait pu commencer. Il était facile de voir que, le plus souvent, la roche était immédiatement attaquée par la potasse, car elle changeait de couleur, et de plus sa poudre se gonflait et devenait floconneuse.

On ajoutait ensuite de l'eau bouillante dans la fiole et l'on décantait à plusieurs reprises; on filtrait le résidu de l'attaque par la potasse, et lorsqu'il était bien lavé, on le faisait dessécher et on le pesait; on le calcinait ensuite au rouge et on le pesait de nouveau, afin de déterminer la quantité d'eau qu'il renfermait. Par une calcination préalable, on avait d'ailleurs déterminé la quantité d'eau contenue dans la roche; on pouvait donc comparer la perte par calcination de la roche avant et après l'attaque par la potasse.

La liqueur potassique filtrée renfermait la silice dissoute qu'on séparait comme à l'ordinaire, en rendant la liqueur acide par de l'acide chlorhydrique.

Toujours aussi cette liqueur renfermait un peu d'alumine qui était précipitée par l'ammoniaque. Généralement, cette alumine était colorée par une trace d'oxyde de fer qui avait été entraîné dans la décantation et dans la filtration du résidu.

La liqueur potassique renfermait également de la chaux qui, lorsqu'elle était en quantité suffisante, était dosée par l'oxalate d'ammoniaque; cette chaux, de même qu'un peu de magnésie, était dissoute dans le lavage très-prolongé auquel il fallait soumettre le résidu de l'attaque, afin de le débarrasser des dernières traces de potasse.

Indépendamment de ces bases, la liqueur potassique renfermait encore de la potasse et de la soude qui s'étaient dégagées de leurs combinaisons dans la roche, lors de son

attaque par la potasse; mais, de même que la magnésie, ces alcalis ont seulement été estimés approximativement et dosés par différence.

Afin de varier les expériences, au lieu de potasse, j'ai employé aussi de la soude et même du carbonate de soude : j'ai obtenu des résultats analogues à ceux donnés par la potasse.

— Les roches sur lesquelles il était surtout intéressant d'étudier l'action des alcalis, étaient les roches les plus riches en silice; car, toutes choses égales, il y avait lieu de croire que les roches qui contiennent un grand excès d'acide silicique seraient plus facilement attaquées par un alcali.

En conséquence, j'ai opéré sur une série de roches qui avaient une composition simple et qui présentaient de grandes différences dans leur teneur en silice et en eau, ainsi que dans leur état cristallin.

Il aurait également été très-intéressant d'opérer sur divers minéraux ayant une composition simple; mais ces recherches, qui n'étaient pas nécessaires pour le but que je me proposais dans ce travail, m'auraient entraîné trop loin, et elles ont d'ailleurs été entreprises par M. de Senarmont.

Les résultats que j'ai obtenus sont résumés dans le tableau suivant (*voir* le tableau).

La perte éprouvée par chaque roche dans l'attaque par l'alcali se compose d'eau (colonne horizontale f), de chaux (g), d'alcalis et de magnésie (h), d'alumine (i), de silice (k) : la somme de toutes les substances enlevées par l'alcali est donnée d'ailleurs par la colonne l.

Comme certaines roches contiennent de l'eau, afin d'avoir des résultats comparables on a toujours calciné le résidu de l'attaque par l'alcali : la perte totale évaluée d'après ce dernier résidu se compose donc de la perte par l'alcali et de la perte par calcination du résidu; elle est donnée par la colonne m.

			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.
NUMÉRO D'ORDRE............		a	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.
DÉSIGNATION DE LA ROCHE.		b	Trachyte rouge-brunâtre avec globules gris et mica noirâtre, de Hongrie.	Trachyte molaire avec un peu d'orthose vitreux et de mica, de Hongrie.	Rétinite brun-noirâtre, de Planitz.	Rétinite globuleux et rouge-marron, de Meissen.	Rétinite noir à éclat très-résineux, de Sardaigne	Perlite blanc-grisâtre et nacré, du cap de Gates.	Obsidienne noire foncée, de Lipari.	Eurite argileuse d'un rouge de brique, de Saxe.	Tuf de palagonite à pâte résinoïde brun-jaunâtre, d'Islande.	Mélaphyre à pâte vert foncé contenant du labrador blanc-verdâtre, de Belfahy.	Basalte à pâte noire avec cristaux d'augite, de Bohême.	Lave noire de la coulée du 5 octob. 1819, du Vésuve.	Porphyre quartzifère à pâte celluleuse gris-rougeâtre avec beaucoup de quartz hyalin, de Saxe.
Perte par calcinat.	Avant l'attaque.........	c	1,30	6,00	6,00	4,10	4,00	4,80	″	4,10	8,23	2,98	3,82	″	″
	Après l'attaque. Pour la roche.	d	0,90	2,89	3,40	0,78	2,90	3,37	″	2,70	6,15	2,29	2,00	″	″
	Après l'attaque. Pour le résidu.	e	1,35	5,90	5,75	0,94	3,50	4,50	″	3,16	7,02	2,77	2,31	″	″
Perte par la potasse. Substances enlevées par la potasse.	Eau............	f	0,40	3,11	2,60	3,32	1,10	1,43	″	1,40	2,68	0,69	1,82	″	″
	Chaux..........	g	traces.	″				0,55	0,40	traces.		0,70		0,40	
	Magnésie, alcalis.	h	0,55	1,82	1,00	0,40	1,80	0,10	1,87	0,10	0,62	4,03	1,08	1,00	0,45
	Alumine........	i	traces.	2,39	3,75	1,16	1,25	1,85	3,78	1,55	2,10	2,20	2,85	2,60	traces.
	Silice..........	k	36,00	17,06	19,40	12,23	9,50	19,55	18,39	11,45	7,05	8,50	7,60	4,50	5,35
	Somme...	l	36,95	24,38	26,75	17,11	13,65	23,48	24,44	14,50	12,45	16,12	13,35	8,50	5,80
Perte totale de la roche après calcination du résidu............		m	37,85	27,27	30,15	17,89	16,55	26,85	24,44	17,20	18,60	18,41	15,35	8,50	5,80

conclusions générales peuvent se déduire de
ches.

qu'un alcali attaque une roche, il lui enlève, non-
ent de la silice, mais encore de l'alumine, de l'eau,
tasse et de la soude. En outre, un peu de chaux, de
sie, ainsi que des traces d'oxyde de fer, sont entraî-
ans la liqueur alcaline.

ntité de silice dissoute par l'alcali est toujours plus grande que celle de toutes les autres substances.

L'alumine et l'eau sont, après la silice, les substances qui sont enlevées en plus grande quantité.

Lorsqu'une roche contient de l'eau, le résidu desséché de l'attaque par l'alcali contient généralement moins d'eau que la roche elle-même.

Le granite n'est pour ainsi dire pas attaqué lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution d'alcali; le porphyre quartzifère est faiblement attaqué, et sa perte n'est guère que de quelques centièmes.

La lave, le basalte, le mélaphyre éprouvent des pertes qui restent inférieures à 20 pour 100.

Le trachyte, le rétinite, le perlite, l'obsidienne sont les roches qui éprouvent les pertes les plus grandes; dans mes expériences, ces pertes n'ont pas dépassé 40 pour 100.

— Une roche qui contient de l'eau s'attaque beaucoup moins facilement par les alcalis quand elle a d'abord été calcinée. Pour le perlite du cap de Gates, par exemple, la perte dans l'alcali, avant et après calcination, a varié à peu près dans le rapport de $2\frac{1}{2}$ à 1.

Une roche s'attaque, au contraire, beaucoup plus facilement quand elle est décomposée. En effet, les eurites argileuses, les kaolins, qui ne sont autre chose que des roches décomposées, subissent dans l'alcali des pertes bien supérieures à celles des roches granitiques.

Toutes choses égales, l'action des alcalis sur les roches est d'autant plus énergique, que ces roches sont plus riches

en silice, que leur structure est moins cristalline, qu'elles contiennent moins de quartz hyalin.

Aussi, les roches très-silicatées, vitreuses ou imparfaitement cristallines, qui ne contiennent que peu ou point de quartz, comme le rétinite, le perlite, l'obsidienne, la ponce, le trachyte, sont-elles très-fortement attaquées par les alcalis.

Dans ces dernières roches, qui sont très-riches en silice, la quantité de silice dissoute est au moins égale aux trois quarts de la perte que la roche éprouve dans l'attaque par l'alcali.

Dans les roches qui sont pauvres en silice, comme le mélaphyre, le basalte, certaines laves, la quantité de silice dissoute est encore au moins égale à la moitié de la perte par l'alcali.

— Les roches vitreuses, telles que l'obsidienne, qui ne sont pas attaquées par les acides, sont cependant très-fortement attaquées par les alcalis.

L'action des alcalis sur les roches est, en effet, inverse de celle des acides, et, par conséquent, on comprend qu'elle soit plus énergique sur les roches plus silicatées.

Cependant, lorsque les roches sont formées de minéraux cristallisés, l'action des alcalis est indépendante de la richesse en silice; car le granite, par exemple, dont les feldspaths sont à peu près indécomposables par les acides, n'est pas attaqué par les alcalis. Au contraire, le mélaphyre, dont le feldspath est décomposable par les acides, est également décomposable par les alcalis.

— Lorsqu'on remplace les alcalis par les carbonates alcalins, certaines roches, et notamment les roches vitreuses, sont encore attaquées, mais beaucoup plus faiblement qu'elles ne le sont par les alcalis.

— J'observerai maintenant que dans l'obsidienne, par exemple, la silice qui se dissout n'est pas libre, mais qu'elle est engagée dans un silicate attaquable par l'alcali; de même, dans le rétinite, la silice n'est pas à l'état d'opale, comme

éralement, mais elle est à l'état d'hydrosili-
nie. En un mot, dans toutes les roches vitreuses
riques, hydratées ou non hydratées, la silice est
lans une combinaison non définie qui est atta-
par l'alcali et qui forme la pâte de ces roches.
ion des alcalis sur une roche, permet donc de se
compte du mode de combinaison des substances qui
la composent.

Il résulte, du reste, de cette action, qu'un alcali ne peut servir à séparer la silice libre, qui est mélangée à une roche silicatée, surtout lorsque cette roche est déjà décomposée et lorsqu'elle est à un état de division extrême, comme cela a lieu dans les kaolins et dans les argiles.

Le carbonate alcalin, lui-même, attaque encore légèrement les roches, et, par suite, son emploi pour séparer la silice soluble présente aussi quelques difficultés.

— Les silicates qui composent les roches ont souvent subi des pseudomorphoses qui ont eu lieu sur une très-grande échelle; ces pseudomorphoses ont plus spécialement été attribuées à l'action décomposante de l'acide carbonique, de l'eau, de la magnésie; cependant la facilité avec laquelle les roches silicatées sont attaquées par les alcalis et même par les carbonates alcalins, démontre que les alcalis ont aussi produit des altérations considérables dans les roches. Les alcalis, ou les sels alcalins, existent en effet en petite quantité dans toutes les eaux d'infiltration, et comme, bien qu'étant très-faible, leur action sur les silicates s'est exercée pendant toute la durée des temps géologiques, elle a nécessairement contribué d'une manière puissante à la formation des pseudomorphoses.

A une certaine profondeur dans l'intérieur de la terre, es caux se chargent d'ailleurs de quantités beaucoup plus randes de sels alcalins, et leur température, ainsi que leur ressic n augmentant rapidement; elles attaquent alors ent les roches avec lesquelles elles se trou-

vent en contact, et c'est ce qui a lieu notamment pour les eaux des sources minérales, des geysers, des volcans boueux, et en général pour toutes les eaux qui émanent des foyers volcaniques.

Par conséquent, l'action des alcalis ou des sels alcalins sur les roches joue un rôle important dans les réactions chimiques qui s'opèrent à l'intérieur de notre planète.

MÉMOIRE SUR LES DISSOLUTIONS SALINES;

PAR MM. ALPHONSE MICHEL ET L. KRAFFT.

Le chimiste dans son laboratoire, et le fabricant dans ses ateliers, ont souvent besoin de savoir la quantité d'un sel contenu dans une dissolution plus ou moins concentrée; l'analyse ou l'évaporation sont des opérations quelquefois assez longues, et qui offrent, à l'industriel surtout, certaines difficultés d'exécution.

Nous avons donc pensé qu'il serait utile d'avoir un moyen simple et exact pour arriver à ce but, c'est ce qui nous a déterminés à entreprendre le travail que nous soumettons aujourd'hui au jugement de l'Académie.

Les sels solubles sont excessivement nombreux; nous nous sommes bornés à n'en étudier que quelques-uns: nous continuerons nos travaux et nous les publierons plus tard si ce premier essai est favorablement accueilli.

En poursuivant nos recherches, nous avons été à même de faire quelques observations que nous ne présentons cependant qu'avec hésitation; car, sur plusieurs points, nous sommes en désaccord avec d'éminents chimistes : si nous nous trompons dans nos appréciations, ce n'est pas que nous ayons eu des idées préconçues; ce que nous venons exposer n'est que le résultat d'expériences faites la balance à la main.

Les sels que nous avons employés étaient aussi purs que possible; anhydres, ils ont été préalablement desséchés à 100 degrés, et même un peu plus si la chaleur ne les décomposait pas; cristallisés ou hydratés, ils ont été choisis bien secs et non effleuris.

Toutes les densités et mesures ont été prises à 15 degrés de température; nous avons commencé une série d'expériences à d'autres températures que nous demandons à l'Académie la permission de lui soumettre lorsqu'elles seront terminées.

PREMIÈRE PARTIE.

La densité d'une dissolution prise à 15 *degrés de température est proportionnelle à la quantité de sel qu'elle contient.*

Cette loi, que nous considérons comme générale, l'est effectivement pour les sels que nous avons étudiés, et tout nous porte à croire qu'elle le sera aussi pour tous les autres.

Nous ferons observer que nous ne nous occupons que de dissolutions ne contenant qu'un seul sel.

Expériences.

1°. Un poids connu d'un sel a été mis dans une quantité d'eau suffisante pour que la dissolution s'en fasse complétement à une température de 15 degrés.

2°. Le volume de la dissolution, qui variait de 50 à 100 centimètres cubes, a été mesuré dans un long tube finement gradué, et sa densité a été prise dans un petit flacon contenant environ 15 grammes d'eau distillée.

3°. Connaissant le poids du sel ainsi que le volume et la densité de la dissolution, on a pu calculer combien 1 litre de celle-ci contenait de sel; et l'on a admis que la différence entre le poids de 1 litre de la dissolution du sel représentait le poids de l'eau.

4°. Un volume d'une dissolution plus ou moins concentrée et d'une densité connue, a été étendu d'un égal vo-

la densité du mélange a toujours été
à la moitié de celle de la dissolution,
densité de la dissolution étant égale à
élange devenait égale à 1050. Quel que
ncentration de la dissolution, saturée ou
portionnalité existe. Ces expériences ont
de fois, et en faisant varier les propor-
es mélanges, que nous devons les consi-
tives et concluantes.

c de ce principe, que la richesse d'une
est précisément en raison de sa densité,
la quantité de sel nécessaire pour augmen-
ensité d'une dissolution, l'eau étant égale
qui revient au même, pour augmenter de
ns 1 litre de dissolution le poids de l'eau

dans le tableau ci-joint que pour aug-
densité d'une dissolution il faut par litre :

ammoniac........	345gr,598
ifate d'ammoniaque.	201,283
lorure de sodium...	153,745
itrate de plomb.....	118,309

que 50 grammes d'augmentation de den-
uits par la moitié de ces poids et ainsi de
rtionnellement.

Angle de solubilité.

de proportionnalité peut servir à déterminer
quantité de sel contenue dans 1 litre de dis-
et effet, on construit une figure représentant
nommons l'angle de solubilité.
pour cela de connaître une fois pour toutes, et
sel, la densité d'une dissolution plus ou moins
son volume et la quantité de sel qu'elle contient

[illegible] représentant les densi[illegible]
[illegible] correspondant chacun à 1 gr[illegible]
[illegible] l'eau étant égale à [illegible]
[illegible] représentant les quan[illegible]
[illegible] est divisée de m[illegible]
[illegible] correspond à 1 gramme de[illegible]

la ligne des abscisses AE, et zéro pour celle des ordonnées AF.

Connaissant la densité d'une dissolution et le poids de sel qu'elle contient par litre, sur le point B de la ligne AE qui correspond à cette densité, on élève la perpendiculaire BD; et à partir du point C, correspondant au poids du sel contenu dans un litre, on tire la ligne CD parallèle à AB.

Du point d'intersection D au point A on mène une diagonale AD qui, avec la ligne AB, donne l'angle de solubilité BAD.

Exemple.—Etant donnée une dissolution d'une densité égale à 1100 contenant 100 grammes de sel par litre, sur la ligne AB, au point correspondant à la densité 1100, on élève la perpendiculaire BD; et à partir du point C de la ligne AC, correspondant à 100 grammes de sel, on tire la ligne CD parallèle à AB. Du point d'intersection D à A on tire la diagonale AD qui, avec AB, forme l'angle de solubilité BAD qui, dans ce cas, sera égal à 45 degrés.

L'angle de solubilité d'un sel à 15 degrés de température étant connu, on peut exactement déterminer la quantité de sel contenue dans une dissolution d'une densité quelconque prise à cette température.

Cet angle étant tracé, comme il est dit ci-dessus, on prend la densité de la dissolution dont on veut connaître la richesse, et sur la ligne des abscisses, au point correspondant à cette densité, on élève une perpendiculaire jusqu'à la rencontre de l'autre côté de l'angle, puis, à partir de ce point, on trace une parallèle à la ligne des abscisses jusqu'à celle des ordonnées qui indiquera sur son échelle le poids du sel contenu dans un litre de dissolution à 15 degrés de température.

Cet angle peut encore être déterminé par le calcul sans être obligé de construire la figure; c'est ainsi qu'on a calculé et inscrit au tableau ci-joint les angles de solubilité des sels sur lesquels nous avons opéré.

On conçoit de quelle utilité serait pour un industriel un tableau contenant les angles de solubilité des sels qu'il emploie journellement, afin qu'il puisse apprécier immédiatement la richesse de ses dissolutions. Pour beaucoup d'opérations il faut connaître exactement cette richessé, surtout lorsqu'il s'agit de faire des doubles décompositions, comme dans la fabrication du bleu de Prusse, des chromates, etc. Le fabricant peut toujours amener sa dissolution à 15 degrés de température, et se servir d'un densimètre ou d'un bon aréomètre à grandes divisions pour en avoir la densité, s'il ne veut ou ne peut pas avoir recours à la balance.

Pour convertir les degrés de l'aréomètre en densité, nous conseillons d'employer la formule suivante donnée par Benoit :

o = degrés aréométriques,

x = la densité ou le poids d'un litre du liquide,

$$x = \frac{144}{144 - o} \times 1000.$$

DEUXIÈME PARTIE.

Maximum de solubilité des sels à 15 degrés de température.

Les auteurs sont souvent en désaccord sur le maximum de solubilité des sels; M. Poggiale, dont les travaux sur quelques sels ont été approuvés par Berzelius, donne des chiffres qui diffèrent considérablement de ceux donnés par d'autres; nous ne pouvons nous expliquer ces différences en considérant les noms des expérimentateurs. Plusieurs chimistes, dans leurs ouvrages, se sont contentés, sans répéter les expériences, de reproduire les chiffres de leurs devanciers.

En partant de notre loi et sachant par expérience quelle est la quantité de sel nécessaire pour augmenter de 100 la densité d'une dissolution, nous avons pu calculer, en pre-

nant simplement la densité d'une dissolution saturée à 15 degrés, le poids du sel qu'elle contient par litre et en déduire le maximum de solubilité pour 100 d'eau.

Nous devons faire remarquer qu'il est souvent fort difficile d'obtenir une dissolution saturée à une température déterminée; Gay-Lussac admet qu'on y parvient, soit en faisant chauffer l'eau avec un excès de sel et laissant refroidir jusqu'à la température voulue, soit en mettant dans l'eau froide un grand excès de sel et élevant graduellement la température, ayant soin, dans ces deux opérations, de maintenir constante pendant deux heures au moins la température finale. M. Poggiale a opéré d'après le second procédé, qui lui paraît préférable, et il a maintenu la température finale pendant trois heures.

Nous avons reconnu que pour beaucoup de sels il ne suffisait pas, après avoir laissé tomber la température, de la maintenir constante pendant deux ou trois heures quand elle est arrivée au degré voulu; des jours et des semaines ne suffisent pas pour quelques-uns.

Pour savoir la quantité de sel qu'elle contient, la dissolution soutirée est ensuite évaporée dans un matras avec quelques précautions pour éviter les projections, jusqu'au moment où l'on pense que toute l'eau est évaporée; d'après le poids du sel anhydre restant, on calcule celui de l'eau et l'on en déduit le maximum de solubilité du sel à la température donnée. Ce procédé, qui semble très-rationnel, ne pourrait-il pas cependant donner lieu à quelques erreurs? On devrait le craindre quand on voit les différences que nous signalons. Le nôtre nous paraît devoir, en tournant la difficulté, donner des résultats plus exacts et plus faciles à obtenir.

Nous avons opéré de la manière suivante :

Dans de l'eau distillée froide nous avons mis un excès de sel, nous avons chauffé, pour que l'eau en soit saturée, à une température un peu plus élevée que celle à laquelle nous voulions opérer; le liquide chaud a été soutiré et mis

dans des flacons, où l'abaissement de température déterminait la formation de cristaux. Ces flacons restaient pendant un mois au moins dans une chambre dont la température ne variait que de 14 à 16 degrés, et qui, les jours d'expériences, restait constamment à 15 degrés. Sans cette précaution nous trouvions toujours des différences dans les densités; nous avions soin, en outre, d'agiter fréquemment les flacons.

C'est ainsi que nous avons pu calculer le maximum de solubilité à 15 degrés des sels inscrits au tableau. Nous n'avons eu qu'à chercher, d'après notre loi de proportionnalité, quelle était la quantité de sel correspondant à la densité de la dissolution saturée.

Pour quelques sels, le chlorure de sodium, entre autres, nous sommes arrivés à des chiffres semblables à ceux donnés par d'autres chimistes, ou n'en différant que de fort peu; pour d'autres, au contraire, la différence est énorme. Afin de nous convaincre que nous ne nous trompions pas, ou que nous ne nous trompions que de peu de chose, nous avons pris le poids de sel à 1 centigramme près, et celui de l'eau tels que nous les avions trouvés, et nous avons fait légèrement chauffer pour faciliter la dissolution; la température ayant été ensuite maintenue pendant plusieurs jours à 15 degrés, il ne s'est déposé aucun cristal; nous croyons donc être dans le vrai pour les sels dont nous avons trouvé le maximum de solubilité supérieur à celui donné par d'autres chimistes.

TROISIÈME PARTIE.

Contraction des sels lors de leur dissolution dans l'eau.

En faisant dissoudre un volume connu d'un sel dans un volume connu d'eau, le volume de la dissolution est presque toujours moindre que celui des composants.

Ce volume varie pour chaque sel.

Le plus souvent le sel se contracte, et l'eau semble ne subir aucun changement dans son volume primitif.

Pour connaître le volume d'un sel nous avons dû chercher sa densité ; ici encore nous avons trouvé des différences énormes dans les chiffres donnés par les auteurs. Ainsi, la densité du chlorure de potassium est 1836 selon Dumas, et 1994 selon Felhol ; celle du sulfate de potasse est 2100 selon Gay-Lussac, 2400 selon Beudant et 2625 selon Felhol ; celle du chlorure de sodium est 2125 selon Dumas, 2130 selon Pelouze et 2240 selon Felhol.

Ne voulant pas entreprendre en ce moment ce nouveau travail, nous avons adopté provisoirement les chiffres donnés par les derniers expérimentateurs ; par suite des perfectionnements apportés dans les manipulations, on doit croire qu'ils s'approchent le plus de la vérité.

La contraction a été calculée de la manière suivante :

Sachant le poids de sel dissous dans l'eau et le volume ainsi que la densité de la dissolution, nous avons, d'après la densité du sel, calculé son volume ; pour évaluer le volume de l'eau nous avons admis que la différence entre le poids du sel et celui d'un litre de dissolution représentait le poids de l'eau, et que le litre d'eau pesait 1000 grammes.

Il y aurait bien quelques corrections à faire à raison de la température, de la dilatation des liquides et des vases, des pesées faites dans l'air au lieu d'avoir été faites dans le vide ; mais ces corrections, se balançant en partie, n'affecteraient que les dernières décimales, nous avons donc pensé pouvoir les négliger.

Additionnant les volumes du sel et de l'eau, le total donnait un nombre presque toujours plus fort que 1000 centimètres cubes, qui était le volume effectif de la dissolution ; la différence divisée par le volume du sel indique sa contraction ou sa dilatation.

La colonne O donne le volume qu'occupent 100 centimètres cubes d'un sel lorsqu'il est dissous dans l'eau ; la colonne P donne le volume de 100 grammes de ce sel en dissolution.

La colonne N indique la contraction des divers sels sur lesquels nous avons opéré, ou leur dilatation.

Un seul d'entre eux, le sel ammoniac, au lieu de se contracter, se dilate d'une faible quantité; plusieurs expériences faites sur ce sel, cristallisé ou sublimé, nous ont donné sensiblement les mêmes résultats.

Nous avons opéré sur du sucre candi, et nous avons trouvé que la contraction n'était que de 0,002; il y a donc lieu de croire qu'il ne change pas de volume en se dissolvant dans l'eau; le chiffre trouvé est si faible, qu'il pouvait provenir d'erreurs d'observations.

A l'aide de la colonne P du tableau indiquant le volume occupé par 100 grammes de sel dissous dans l'eau, on peut facilement calculer le volume et la densité d'une dissolution que l'on voudrait obtenir avec des poids donnés d'eau et de sel.

Formule pour déterminer le volume.

P sera le chiffre inscrit dans la colonne P ;
S le poids du sel que l'on veut dissoudre ;
E le poids de l'eau à employer ;
E′ le volume de l'eau ;
x le volume de la dissolution, y sa densité;

$$x = S \times \frac{P}{100} + E'.$$

Formule pour déterminer la densité.

La densité étant égale au poids divisé par le volume, on aura

$$y = \frac{S + E}{S \times \frac{P}{100} + E'} \times 1000.$$

Exemple. — Déterminer le volume et la densité d'une dissolution qui sera composée de 180^{gr},88 de carbonate

de soude anhydre, et de 1000 grammes d'eau :

$$P = 6^{cc},58$$
$$S = 180^{gr},88$$
$$E = 1000^{gr}$$
$$E' = 1000^{cc}$$

$$\text{Le volume} = 180^{gr},88 \times \frac{6^{cc},58}{100} + 1000^{cc} = 1011^{cc},90;$$

$$\text{La densité} = \frac{180^{gr},88 + 1000^{gr}}{180^{gr},88 \times \frac{6^{cc},58}{100} + 1000^{cc}} \times 1000 = 1166,99.$$

Il est bien entendu que ces formules ne sont applicables qu'à la température de 15 degrés.

Formules employées pour construire le tableau.

Colonne A = Poids du sel employé ;
» B = C — A ;
» C = Résultat de l'expérience ;
» $D = \frac{A}{C - 1000}$;
» E = Résultat de l'expérience ;
» $F = \frac{E - 1000 \times D}{100}$;
» G = E — F ;
» $H = \frac{F}{G}$;
» I = Densité donnée par les auteurs ;
» $J = \frac{A}{I}$;
» K = Le volume de l'eau de la colonne B ;
» L = J + K ;
» M = { L — 1000 si L est plus fort que 1000 ; 1000 — L si L est plus faible que 1000 ;
» $N = \frac{M}{J}$;
» O = 100 — N ;
» $P = \frac{100}{I} \times O$;
» Q = Résultat du calcul au moyen des logarithmes.

I	J	K	L	M	N	O	P	Q
Densité des sels, l'eau étant égale à 1.	1 litre de la dissolution faible est composé en volume de			Différence entre le volume des composants et celui de la dissolut.	Contraction ou dilatation par 100 de sel en volume.	Volume de 100 c. cub de sel en dissolution.	Volume de 100 gramm. de sel en dissolution	Angle de solubilité des sels.
	Sel.	Eau.	Total.					
	cent. cub.	cent. cub.	cent. cub.	cent. cub.		cent. cub.	cent. cub.	° '
"	"	"	"	"	"	"	"	58,36
1,692	19,065	984,434	1003,499	+ 3,499	—18,35	81,65	48,25	62,38
2,509	61,317	989,871	1051,188	+51,188	—83,48	16,52	6,58	46,57
"	"	"	"	"	"	"	"	70,13
1,450	109,468	887,199	996,667	— 3,333	+ 3,04	103,04	71,06	73,52
"	"	"	"	"	"	"	"	49,17
2,664	79,026	944,236	1023,262	+23,262	—29,43	70,[illegible]7	26,48	53,41
"	"	"	"	"	"	"	"	58,11
1,994	76,371	936,952	1013,323	+13,323	—17,44	82,56	41,40	59,38
2,240	117,480	908,007	1025,487	+25,487	—21,69	78,31	34,93	56,57
"	"	"	"	"	"	"	"	52,39
1,800	24,023	986,853	1010,876	+10,876	—45,27	54,73	30,40	55,10
1,832	88,997	927,741	1016,738	+16,738	—18,80	81,40	44,43	60,53
3,200	12,950	992,431	1005,381	+ 5,381	—41,55	58,45	18,26	50,44
1,933	66,752	948,907	1015,659	+15,659	—23,45	76,55	39,60	58,52
4,581	58,366	958,621	1016,987	+16,987	—29,14	70,86	15,46	49,47
1,333	55,276	955,543	1010,819	+10,819	—19,57	80,43	60,33	68,22
1,711	28,684	974,067	1002,751	+ 2,751	— 9,58	90,42	52,84	64,45
"	"	"	"	"	"	"	"	63,35
2,286	74,458	937,079	1011,537	+11,537	—15,49	84,51	36,96	57,47
1,751	241,736	767,163	1008,899	+ 8,899	— 3,68	96,32	55,00	65,47
2,625	20,703	988,408	1009,111	+ 9,111	—44,08	55,92	21,30	51,49
2,629	24,540	992,325	1016,865	+16,865	—68,72	31,28	11,89	48,38
1,520	131,578	874,713	1006,291	+ 6,291	— 4,77	95,23	62,65	68,38
2,036	303,809	707,103	1010,912	+10,912	— 3,58	96,42	47,35	62
?,6065	260,136	740,425	1000,561	+ 0,561	— 0,215	99,785	62,113	[illegible]

DES DIFFÉRENCES OBSERVÉES DANS L'EMPLOI DU NOIR ANIMAL EN AGRICULTURE ;

PAR M. AD. BOBIERRE.

Depuis que l'emploi du noir animal des raffineries a donné à l'agriculture de l'ouest de la France un développement dont la production croissante des céréales a nettement établi l'importance, des théories diverses ont été émises sur l'action fécondante de ce précieux engrais. Un examen prolongé des engrais introduits chaque année dans le port de Nantes par les caboteurs de diverses contrées, et notamment de France, de Hollande et d'Angleterre, m'a permis de réconnaître que l'on a confondu jusqu'à ce jour, *sous un seul nom, deux substances fécondantes essentiellement distinctes*, au point de vue pratique ; ces deux substances sont :

1° *Le noir résidu de raffinerie proprement dit*, matière riche en azote et en phosphate calcaire et contenant, dans une heureuse proportion, les principes les plus utiles aux céréales ;

2°. *Le noir animal*, substance le plus souvent grenue, ayant subi un grand nombre de révivifications, et dont l'emploi réussit spécialement dans le défrichement des landes. Quelques chiffres, extraits de mon registre d'analyses, vont tout d'abord me permettre de formuler d'une manière précise la distinction que j'adopte.

Première catégorie.

Noir résidu de raffinerie. — Substance fine, recueillie sur les filtres, et ayant servi à la clarification au contact du sang ou du blanc d'œuf.

PROVENANCES.	AZOTE pour 1000.	CHARBON, matière organique.	SELS solubles.	PHOSPHATE de chaux.	CARBONATE de chaux.	SILICE.	MAGNÉSIE.
Raffinerie de Nantes.	30	38	1,3	54	3,8	2	0,9
Raffinerie de Nantes.	25	31	1,2	60	4	3	0,8

Deuxième catégorie.

Noir animal. — Substance le plus souvent grenue, ayant subi un grand nombre de révivifications et dont la composition varie entre celles des deux types suivants.

PROVENANCES.	AZOTE pour 1000.	CHARBON, matière organique.	SELS solubles.	PHOSPHATE de chaux.	CARBONATE de chaux.	SILICE.	MAGNÉSIE.
Russie............	9,2	17,5	0,5	68,5	7	5	1,5
New-York........	7,9	5,5	0,4	81,0	9	3	1,1

Ces types généraux établis, examinons ce qui se passe dans le domaine des faits agricoles, et nous allons reconnaître que les discussions sur l'action fécondante du noir animal eussent été promptement terminées si, de prime abord, on avait tenu compte des qualités différentes de cette substance, ainsi que des modes non moins différents de son emploi.

Les effets du noir, riche en azote et en phosphate, sur les sols argilosiliceux de la Bretagne et d'une partie de la Vendée, sont parfaitement connus. Il existe des propriétés dans lesquelles, depuis vingt années, cette substance réussit à merveille; mais ce qu'il faut remarquer, c'est que si, dans les terres depuis longtemps en culture, les *noirs résidus de raffinerie* sont les engrais surtout convenables,

en revanche les terres de landes, riches en matière organique végétale et propres dès lors à favoriser la solubilité des phosphates par leur acide carbonique, sont fertilisées avec un grand avantage par le *noir animal*, alors même que ce dernier est grenu et qu'il ne contient point de matière animale.

Ainsi, deux faits bien tranchés, qu'on peut résumer ainsi :

Pour les terres pauvres en substances organiques, emploi du *noir azoté ayant servi à la clarification*.

Pour les landes, terres chargées de substances organiques, source incessante d'acide carbonique, emploi du *noir animal, le plus souvent grenu*.

Cela est tellement vrai, que l'observateur qui parcourrait la Mayenne, la Bretagne et la Vendée, pourrait en quelque sorte déterminer à priori les terrains où tel des noirs que je viens de diviser en catégories, serait employé avec le plus de succès; il lui suffirait, pour cela, d'examiner les espaces, malheureusement trop considérables encore, où existent des landes et ceux qui sont en culture depuis longtemps. C'est ce que M. le vicomte de Romanet, auteur d'un travail consciencieux communiqué à l'Académie en mars 1852, a pu vérifier, il y a quelques mois, pendant l'excursion agronomique qu'il fit dans l'Ouest.

On s'explique parfaitement dès lors que, chez un agriculteur distingué, M. Chambardel, un tombereau de marne versé par mégarde sur des défrichements, ait rendu le noir impuissant à fertiliser le sol, tandis que partout ailleurs l'acide carbonique, produit par le remuage de la lande, avait agi avec vigueur sur le phosphate. On s'explique également que M. le vicomte de Romanet ait fait cette logique remarque : Que le marnage atténue et neutralise même l'effet du noir; on s'explique enfin que les paysans de la Vendée, après avoir employé la chaux comme engrais et détruit ainsi la matière organique du sol, lorsque les céréales sont à bas prix, s'empressent, lorsque les cours se relèvent, d'acheter

des *résidus de raffinerie proprement dits*, laissant volontiers aux défricheurs de landes de la Mayenne et de la Bretagne le *noir animal* que certains propriétaires se procurent, *même à l'état vierge*, chez le fabricant de noir d'os.

Ces remarques, extraites d'un travail d'ensemble auquel je me livre depuis plusieurs années, paraîtront peut-être dignes de quelque intérêt si l'on réfléchit que les défrichements de la Sologne, de la Brenne et de la Dombe sont en ce moment l'objet d'une sérieuse préoccupation.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur un produit de décomposition du Tétréthylammonium; par M. Weltzien (1).

En chauffant pendant longtemps et à plusieurs reprises de l'iodure d'éthyle avec une solution alcoolique d'ammoniaque, on a obtenu une liqueur renfermant de l'iodure d'ammonium et les iodures des différents ammoniums éthylés. Lorsqu'on expose cette liqueur à l'air, elle laisse déposer peu à peu de magnifiques cristaux prismatiques de la couleur de l'iode, et offrant l'aspect du permanganate de potasse. Ils sont probablement idendiques avec ceux qui se forment, d'après M. Hofmann, par l'action de l'air sur l'iodure de tétréthylammonium. Ils ne renferment que 1,2 à 1,6 pour 100 d'azote. On y a trouvé 17,7 à 18,3 pour 100 de carbone, 4,5 à 4,6 pour 100 d'hydrogène, et 73,08 à 73,4 pour 100 d'iode. Bouillis avec une solution concentrée de potasse, ces cristaux ont formé de l'iodure de potassium, de l'iodate de potasse, et la liqueur neutralisée par l'acide nitrique a laissé déposer des cristaux d'une nouvelle combinaison iodée.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. X, p. 292.

Sur les Huiles volatiles du goudron de bois de hêtre ; par M. C. Volkel (1).

En distillant ce goudron, on obtient d'abord une huile légère, colorée en jaune, puis un produit oléagineux plus dense que l'eau.

L'huile de goudron légère constitue un liquide très-complexe, dont la masse principale est formée par les produits de décomposition de l'acide acétique. On y trouve des acétones de la formule

$$n(C^6 H^6 O^2)$$

(acétone, xylite, mésite), des oxydes de mésityle n ($C^6 H^5 O$), et des hydrogènes carbonés n ($C^6 H^4$). On parvient à séparer ces produits les uns des autres, et à les purifier par des distillations fractionnées et en les traitant par l'acide sulfurique. C'est ainsi que le produit passant entre 100 ou 150 degrés a été traité par l'acide sulfurique, qui a dissous la plus grande partie de la liqueur. Une petite portion seulement a refusé de se dissoudre et a été séparée de la solution sulfurique. Distillée avec de l'eau, et déshydratée par le chlorure de calcium, cette portion insoluble dans l'acide sulfurique a été distillée de nouveau et séparée en deux produits passant de 110 à 130 degrés, et de 130 à 150 degrés. Le premier produit était du *toluène* ($C^{14} H^8$) ; le second, du *xylène* ($C^{16} H^{10}$).

Il est à remarquer que M. Cahours a déjà trouvé ces deux hydrogènes carbonés dans l'esprit-de-bois de France.

La solution sulfurique traitée par l'eau s'est troublée, et il s'est séparé un liquide éthéré et aromatique. Le liquide commençait à bouillir à 110 degrés, et était essentiellement formé d'oxyde de mésityle ($C^6 H^5$) O.

La partie de l'huile de goudron légère qui passe à la distillation de 150 à 200 degrés, est essentiellement formée par des hydrogènes carbonés n ($C^6 H^4$).

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. X, p. 331.

Sur la décomposition de l'Acide sulfurique par le pentachlorure de phosphore; par M. Al. Williamson (1).

Dans une communication précédente (2), l'auteur a cherché à montrer que la constitution des sels peut être ramenée au type de l'eau; que les acides et les bases étant en réalité des sels acides et des sels basiques, ces corps rentrent en définitive dans le même type. On peut admettre, en effet, que l'acide nitrique $\begin{matrix} (AzO^2) \\ H \end{matrix} O$ monobasique dérive de l'eau $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O$ par la substitution de l'oxyde d'azote AzO^2 à 1 équivalent d'hydrogène, de la même manière que l'hydrate de potassse $\begin{matrix} H \\ K \end{matrix} O$ dérive de l'eau par la substitution du potassium à l'hydrogène. A ce titre, le nitrate de potasse représente de l'eau, dont les 2 équivalents d'hydrogène ont été remplacés, l'un par du potassium, l'autre par le groupe AzO^2. L'acide sulfurique dérive de 2 molécules d'eau $\left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O \atop \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O \right.$ dans chacune desquelles 1 équivalent d'hydrogène a été éliminé, les deux étant substitués par le radical indivisible SO^2. On obtient ainsi les séries

Acide sulfurique.	Sulfate acide de potasse.	Sulfate de potasse.
$\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ H \end{matrix} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$	$\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ K \end{matrix} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$	$\begin{matrix} K \\ SO^2 \\ K \end{matrix} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$

Ces idées sur la constitution de l'acide sulfurique et des sulfates peuvent être étendues sans doute aux autres acides bibasiques. Elles paraissent confirmées par les faits suivants, relatifs à l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide monohydraté. Le premier produit de cette réaction est le composé que l'on peut appeler *acide sulfurique chlorohy-*

(1) *Proceedings of the royal Society*, tome VII, page 11. (Extrait.)
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XL, page 98.

atome

ce

du

ac

(ac

et d

rer

des

cide

100

disso

tion

la solu

par le

cide s

produ

grés.

cond,

Il es

hydrog

La s

l s'est s

ommen

ormé

La

lis

l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'acide sulfurique anhydre, et, en petite quantité, par la réaction du chlore humide sur l'acide sulfureux, en présence du noir de platine et à une haute température.

En ce qui concerne les transformations qu'éprouve le pentachlorure de phosphore en réagissant sur l'acide sulfurique, on peut dire qu'il se forme successivement de l'oxychlorure de phosphore, $PO\,Cl^3$, un composé bouillant au-dessus de 145 degrés, probablement $PO^2\,Cl$, et de l'acide phosphorique hydraté.

Sur quelques nouveaux composés de Phényle;
par M. A. Williamson (1).

On retire, comme on sait, l'hydrate de phényle, de l'huile volatile de goudron de houille (créosote), par de nombreuses distillations fractionnées. On peut abréger ces opérations en faisant digérer pendant quelque temps le produit qui passe à la distillation entre 186 et 188 degrés centigrades avec des cristaux d'hydrate de phényle pur. Il se forme bientôt une quantité considérable de belles aiguilles incolores que l'on sépare de l'eau mère. Distillées à 184 degrés, elles se condensent dans le col de la cornue en une masse solide d'hydrate de phényle.

L'action du perchlorure de phosphore sur l'hydrate de phényle est très-énergique et donne lieu à la formation d'oxychlorure de phosphore et d'un corps neutre huileux, insoluble dans la potasse à la température ordinaire, mais soluble dans la potasse bouillante. Soumise à la distillation, cette substance se sépare en deux produits, dont l'un bout à 136 degrés, et l'autre au-dessus du point d'ébullition du mercure. Le premier, le *chlorure de phényle,* est liquide, incolore, mobile, très-odorant; le second forme un liquide inodore, épais, et se prend, à une basse température, en cristaux incolores. C'est le *phosphate de phényle*, un des

---

(1) *Proceedings of the royal Society,* tome VII, page 18.

plus beaux produits de la chimie organique. A l'état liquide, il est dichroïque, légèrement jaune par transmission, et présente près de la surface des reflets violets.

Le phosphate de phényle se dissout avec dégagement de chaleur dans l'acide nitrique concentré, et, si l'on ajoute de l'eau à la solution, il s'en précipite une huile jaune, pesante. Lavé à l'eau chaude, ce produit se solidifie. C'est le *nitrophosphate de phényle*, qui est acide, et forme, avec la potasse, un beau sel cristallisé.

Une solution alcoolique de phosphate de phényle décompose l'acétate de potasse à l'ébullition, et il se forme de l'*acétate de phényle*. Ce composé bout à 190 degrés; il est plus dense que l'eau, et se dissout très-peu dans ce liquide. Il est décomposé par la potasse bouillante.

Le *cyanure de phényle* est obtenu par l'action du phosphate sur le cyanure de potassium. La potasse le décompose en dégageant de l'ammoniaque.

Le terchlorure de phosphore, distillé avec l'hydrate de phényle, paraît d'abord agir comme le pentachlorure; mais le phosphite de phényle qui se forme est décomposé par la chaleur; et, parmi les produits de la distillation, on trouve un corps bouillant à 80 degrés, et qui possède toutes les propriétés de la benzine, c'est-à-dire de l'hydrure de phényle.

L'*iodure de phényle* se forme plus difficilement que le chlorure; son point d'ébullition est situé à 190 degrés.

Le *benzoate de phényle* se forme, comme MM. Laurent et Gerhardt l'ont montré, par l'action du chlorure de benzoïle sur le phénylate de potasse; le *cuminate de phényle* peut être obtenu par l'action du chlorure de cuminyle sur le phénylate de potasse.

L'*oxyde de phényle* paraît se former par l'action du chlorure de phényle sur le phénylate de soude (1).

---

(1) Ces recherches sur les composés du phényle ont été exécutées par M. Scrugham dans le laboratoire d'University College, sous la direction de M. Williamson.

Sur le dosage de l'Iode; par M. Kersting (1).

L'iodure de potassium précipite, comme on sait, le chlorure de palladium d'une manière très-complète. Lorsqu'on traite une solution d'iodure de potassium par un léger excès de chlorure de palladium, et qu'on agite en chauffant de 60 à 100 degrés, l'iodure de palladium se dépose au bout de quelques secondes sous la forme de flocons noirs caillebottés; la liqueur qui surnage est parfaitement limpide et incolore, comme on le remarque dans la précipitation de l'argent par le chlorure de sodium. Dans le cas, au contraire, où il y a encore un excès d'iodure dans la liqueur, le précipité se dépose beaucoup plus lentement. On peut faire une application très-utile de ces faits au dosage de l'iode au moyen d'une solution titrée de chlorure de palladium. Quand les liqueurs sont suffisamment étendues, on peut doser l'iode très-exactement; car la précipitation est complète; et lorsque la liqueur qui surnage le précipité ne se trouble plus, ni par le chlorure de palladium, ni par l'iodure de potassium, elle peut à peine renfermer $\frac{1}{1000000}$ de l'une ou de l'autre de ces substances.

Un autre procédé de dosage de l'iode se fonde sur la propriété que possède le sublimé corrosif de décolorer l'iodure d'amidon. Il se forme, dans cette réaction, de l'iodure de mercure, et du chlore devient libre. Quand la solution iodée est assez étendue pour qu'elle ne renferme que $\frac{1}{10000}$ d'iode, l'iodure de mercure reste en dissolution, et la décoloration de l'iodure d'amidon s'opère très-nettement au sein d'une liqueur limpide. L'auteur fait remarquer que les résultats obtenus à l'aide de ce procédé sont troublés par la présence des acides libres, même de l'acide acétique ou des acétates, par celle des alcalis, des chlorures et des bromures.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XI, p. 19.

Sur quelques combinaisons du Nitrate mercureux basique avec d'autres nitrates; par M. G. Städeler (1).

Lorsqu'on mélange des dissolutions moyennement concentrées de nitrate mercureux et de nitrate de plomb, on obtient, au bout de quelques instants, un précipité dense, formé par des octaèdres microscopiques. Le précipité est un sel double, renfermant $2(PbO, AzO^5) + (2Hg^2O), AzO^5$. L'eau froide décompose ce sel en nitrate de plomb et en nitrate mercureux basique. On obtient de la même manière un sel double, formé de nitrate de baryte et de nitrate mercureux basique, et renfermant

$$2(BaO, AzO^5) + (2Hg^2O).$$

La combinaison de strontiane correspondante est beaucoup plus soluble dans l'eau, et ne peut être obtenue qu'en mélangeant des solutions concentrées des deux sels.

Ces sels doubles se colorent lorsqu'ils sont exposés à la lumière, et le sel de strontiane est presque aussi impressionnable que le chlorure d'argent lui-même; exposé pendant peu d'instants à la lumière diffuse, il se colore en rose couleur de chair, et cette teinte passe peu à peu au brun sale.

Sur les acides de l'Huile de colza; par M. Städeler (2).

M. Websky (3) a avancé récemment que l'huile de colza fournissait, par la saponification, deux acides gras, dont l'un, l'*acide brassique*, est cristallisable en longues aiguilles fusibles entre 32 et 33 degrés; tandis que l'autre, l'acide *brassoléique*, est liquide. Ces deux acides peuvent être séparés l'un de l'autre à l'état de sels de plomb. L'éther dissout le brassoléate de plomb et laisse le brassate.

D'après M. Städeler, l'acide brassique serait identique

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XI, p. 129.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XI, p. 133.
(3) *Journ. für prakt. Chem.*, tome LVIII, page 449.

avec l'acide solide de l'huile de moutarde (acide érucique), et sa composition doit être exprimée par la formule

$$C^{44} H^{42} O^{4}.$$

L'acide brassoléique lui-même paraît être identique avec l'acide liquide de l'huile de moutarde, et ces deux acides diffèrent de l'acide oléique en ce qu'ils ne forment pas d'acide sébacique par la distillation sèche. Ces acides gras, liquides, paraissent d'ailleurs appartenir à la série des acides gras, $C^{n}H^{n-2}O^{4}$, dont voici les termes :

$C^{44} H^{42} O^{4}$ acide érucique ou brassique;
$C^{38} H^{36} O^{4}$ acide doéglique (acide gras liquide de l'huile de dauphin, Scharling);
$C^{36} H^{34} O^{4}$ acide oléique.
$C^{30} H^{28} O^{4}$ acide moringique.
$C^{14} H^{12} O^{4}$ acide damalurique.
$C^{6} H^{4} O^{5}$ acide acrylique.

Les trois premiers acides appartenant à cette série possèdent, ainsi que l'acide brassoléique, la propriété de se transformer en acides isomériques sous l'influence de l'acide hyponitrique. Quelques autres acides, qui possèdent la composition générale $C^{n} H^{n-2} O^{4}$, mais qu'il est impossible de rapprocher de l'acide oléique, peuvent être considérés comme les homologues de l'acide élaïdique. Tels sont l'acide campholique $C^{20} H^{18} O^{4}$, et l'acide angélique $C^{10} H^{8} O^{4}$.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Démonstration des lois de Ohm fondée sur les principes ordinaires de l'Électricité statique; par M. Kirchhoff (1).

Communiqué à la Société de Physique de Berlin, le 9 novembre 1849.

Après avoir déduit des principes de Ohm les conséquences remarquables qui font l'objet des deux Mémoires insérés dans les cahiers précédents de ces *Annales*, M. Kirchhoff s'est occupé d'examiner ces principes en eux-mêmes, et de faire disparaître ce qu'ils semblent impliquer de contradictoire avec les lois ordinaires de l'électricité statique. On sait, en effet, que, dans la théorie de Ohm, on admet que les fluides électriques peuvent se trouver en équilibre en étant répandus dans toute la masse d'un corps conducteur, et qu'au contraire l'expérience directe et la théorie mathématique de l'électricité statique démontrent que l'électricité en équilibre existe uniquement à la surface des corps.

Pour faire disparaître cette difficulté, M. Kirchhoff considère deux corps conducteurs de nature différente mis en contact, par exemple un morceau de cuivre et un morceau de zinc. On sait qu'il y a séparation des fluides électriques par suite du contact, le zinc se chargeant de fluide positif, et le cuivre de fluide négatif. Des quantités égales de ces deux fluides demeurent accumulées sur la surface de contact, de façon que leurs actions sur un point extérieur se détruisent; le reste se distribue librement à la surface, et pour l'équilibre il est nécessaire et suffisant que la résultante

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXVIII, page 506; décembre 1849.

des actions des fluides libres sur un point quelconque de l'intérieur des conducteurs soit nulle. Il résulte de là que la fonction potentielle (1) de toute l'électricité libre devra être constante dans toute l'étendue de chacun des deux conducteurs; mais elle devra changer de valeur quand on passera d'un conducteur à l'autre, car l'analyse fait voir que s'il en était autrement il n'y aurait point d'électricité libre. Soient u_1 la fonction potentielle relative à l'un des conducteurs, u_2 la fonction potentielle relative à l'autre, $U_{1,2}$ la différence de ces deux fonctions; on aura

$$u_1 - u_2 = U_{1,2}.$$

La différence $U_{1,2}$ semble devoir dépendre de la nature et de la forme des corps. M. Kirchhoff suppose qu'elle ne dépend que de leur nature, et est indépendante de leur forme, de façon qu'elle représente ce qu'on appelle dans la théorie de Ohm, la tension ou force électromotrice.

Si l'on dispose un nombre quelconque de corps conducteurs en série, sans faire toucher les deux conducteurs extrêmes, l'équilibre sera toujours possible, et les équations suivantes seront satisfaites :

$$\begin{aligned} u_1 - u_2 &= U_{1,2}, \\ u_2 - u_3 &= U_{2,3}, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ u_{n-1} - u_n &= U_{n-1,n}. \end{aligned}$$

Mais si l'on met en contact les deux conducteurs extrêmes, l'équilibre ne pourra pas toujours avoir lieu. Il ne sera possible que si l'on a outre les n équations qui précèdent,

$$u_n - u_1 = U_{n,1}$$

et, par conséquent,

$$U_{1,2} + U_{2,3} + \ldots + U_{n-1,n} + U_{n,1} = 0.$$

Cette condition est satisfaite si tous les conducteurs sont des métaux à la même température.

(1) J'ai substitué partout, dans ce Mémoire, l'expression de *fonction potentielle* à celle de *potentiel*, afin de conserver le même système de dénominations que dans les travaux de M. Clausius. (V.)

Si cette condition n'est pas satisfaite, l'équilibre n'aura pas lieu, et, par conséquent, la fonction potentielle de l'électricité libre cessera d'être constante dans toute l'étendue d'un même conducteur. Elle variera d'une manière continue d'un point à l'autre dans l'étendue de chaque conducteur, et variera brusquement lorsqu'on passera d'un conducteur au suivant. M. Kirchhoff suppose que cette variation brusque de la fonction potentielle à la surface de contact de deux conducteurs est la même que lorsqu'il y a équilibre. Il fait, en outre, l'hypothèse suivante sur le mouvement de l'électricité. Si R désigne la résultante des actions de l'électricité libre sur un point du conducteur, il passe, pendant un temps infiniment petit dt, par un élément dw normal à la direction de la résultante, des quantités égales de fluides de nature contraire qui marchent en sens opposé, et ces quantités sont représentées par

$$k\mathrm{R}\, dw\, dt,$$

k désignant un coefficient qui dépend de la nature du conducteur (le coefficient de conductibilité). L'égalité des flux électriques de nature contraire a toujours lieu, qu'il y ait de l'électricité libre ou de l'électricité neutre au point considéré.

A l'aide de ces diverses hypothèses on retrouve toutes les lois de Ohm. En effet, si l'on désigne par u la fonction potentielle, et par $\frac{d}{d\mathrm{N}}$ une différentiation suivant la normale à l'élément dw, on a

$$\mathrm{R} = -\frac{du}{d\mathrm{N}}$$

en vertu des théorèmes généraux sur les forces qui varient en raison inverse du carré de la distance. Le flux d'électricité pendant un temps infiniment court est donc représenté par

$$-k\frac{du}{d\mathrm{N}}\, dw\, dt.$$

Il s'exprime au moyen de la fonction potentielle, comme il s'exprimait, dans la théorie de Ohm, au moyen de la tension; et il suit de là que toutes les formules mathématiques données par M. Ohm, par M. Kirchhoff et par M. Smaasen sont vraies, si l'on conçoit que la lettre qui désignait la tension désigne la fonction potentielle. On aura donc, lorsque l'état du système sera devenu stationnaire,

$$\frac{d^2u}{dx^2}+\frac{d^2u}{dy^2}+\frac{d^2u}{dz^2}=0$$

dans toute l'étendue de chaque conducteur. A la surface libre de chaque conducteur, on aura

$$\frac{du}{dN}=0;$$

à chaque surface de contact, on aura

$$k\frac{du}{dN}=k_1\frac{du_1}{dN},$$

$$u-u_1=U_1,$$

et le flux d'électricité relatif à l'unité de temps sera représenté par

$$-k\,d\varpi\,\frac{du}{dN}.$$

Ainsi, toutes les formules relatives à la propagation des courants peuvent se déduire de principes qui ne sont nullement en contradiction avec les lois ordinaires de l'électricité statique. De plus, il résulte de l'équation

$$\frac{d^2u}{dx^2}+\frac{d^2u}{dy^2}+\frac{d^2u}{dz^2}=0,$$

qu'il ne peut y avoir, dans un circuit fermé, comme dans un circuit ouvert, d'électricité libre qu'à la surface des conducteurs. Enfin, si l'on fait communiquer l'un des plateaux d'un condensateur avec un point du circuit, on pourra regarder le plateau et le fil de communication comme fai-

sant partie du système de conducteurs; on pourra donc leur appliquer les formules précédentes, et l'on démontrera sans difficulté tous les résultats que M. Kohlrausch a obtenus dans ses expériences.

Sur les Vibrations produites par le contact de deux corps de température différente; par M. Tyndall (1).

Lu à la Société royale de Londres, le 26 janvier 1854.

Les sons produits au contact de deux corps de température différente ont été observés, pour la première fois, en 1805, par M. Schwartz, inspecteur des mines d'argent de Saxe. C'est d'ailleurs une circonstance toute fortuite qui donna lieu à la manifestation du phénomène. Afin d'accélérer le refroidissement d'une masse d'argent qui venait d'être retirée de la coupelle, M. Schwartz la posa sur une enclume de fer : un son musical, comparable à celui d'un tuyau d'orgue, fut immédiatement entendu.

En 1829, le phénomène a été observé de nouveau, et d'une manière également fortuite, par M. Arthur Trevelyan. Depuis cette époque l'expérience a été souvent répétée, et même a passé dans l'enseignement public de l'acoustique. M. Forbes en a fait une étude particulière, et a cherché à déterminer les conditions nécessaires à la production du mouvement vibratoire. Il a été conduit à supposer qu'il se développe une force répulsive au passage de la chaleur d'un corps conducteur dans un autre corps conducteur; cette force répulsive, d'ailleurs, ne serait rien moins qu'un nouveau mode d'action de la chaleur sur les corps. L'existence de cette force se déduirait des trois lois suivantes :

1.° *Le mouvement vibratoire ne se produirait qu'au contact de substances de nature différente.*

2°. *Les deux substances devraient être métalliques.*

---

(1) *Transactions philosophiques* pour 1854, page 1.

3°. *L'intensité des vibrations serait sensiblement proportionnelle à la différence des conductibilités des deux métaux en contact; il serait nécessaire que le métal le plus froid fût le métal le moins conducteur.*

M. Tyndall s'est proposé de démontrer l'inexactitude de ces lois. En ce qui touche la première loi, cette démonstration n'a pas été difficile. M. Tyndall a pris une pièce de fer de la forme qu'on emploie généralement dans ces expériences, *fig.* 1 (la *fig.* 2 est une section transversale de

Fig. 1.

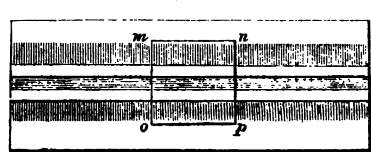
cette pièce). Après l'avoir échauffée, il l'a posée successivement sur le tranchant d'une lame de couteau et sur une

Fig. 2.

plaque mince de fer forgé; dans l'un et l'autre cas, un son musical très-intense s'est produit, dès qu'on a donné un léger coup à la pièce ABCD. En posant cette pièce sur un bloc de fer, il n'y a pas eu de son durable.

On a vissé sur les deux faces de la pièce de fer deux plaques de cuivre, K, *fig.* 1, et *mnop*, *fig.* 3 : en posant la

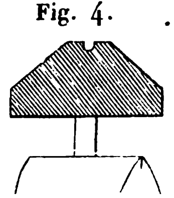
Fig. 3.



plaque *mnop* sur une lame mince de cuivre, un son musi-

cal s'est produit; il n'y a pas eu de son lorsqu'on a posé l'instrument sur un gros bloc de cuivre. En renversant la pièce de fer, et posant la plaque K sur les extrémités de deux fils de cuivre, *fig.* 4, le son a été particulièrement remarquable (1).

Fig. 4.



On a répété l'expérience avec un succès constant, en substituant au cuivre du laiton, de l'argent, du zinc ou de l'étain. Le son a toujours disparu lorsqu'au lieu de poser l'instrument sur une mince lame métallique on l'a posé sur un bloc de grandes dimensions.

La seconde loi n'est pas plus exacte. M. Tyndall a fait construire une pièce de laiton semblable à la pièce de fer ABCD, *fig.* 1, mais de dimensions un peu plus petites, qu'il a posée, après en avoir élevé la température, sur une arête naturelle ou artificielle de diverses substances minérales. Il a obtenu des sons très-distincts avec le quartz, le spath fluor, l'agate, le sel gemme, l'avanturine, le sulfate de potasse, l'onyx, la tourmaline, la calcédoine, le bois fossile, le verre, le flint-glass, la porcelaine, le spath d'Islande, l'héliotrope, l'hématite rouge, le cobalt arsenical, le fer météorique. Avec le sel gemme l'expérience réussit d'une manière très-remarquable, sans qu'il soit nécessaire d'élever la température de la pièce de laiton au delà de la température d'ébullition de l'eau.

Enfin, M. Tyndall a obtenu un son très-sensible en posant une pièce de cuivre ou de laiton chaude sur une lame mince d'argent ou d'or à la température ordinaire, c'est-à-

(1) Cette expérience avait déjà été faite par M. Auguste Seebeck.

dire en opérant dans des conditions expérimentales inverses de celles qu'auraient assignées la troisième loi de M. Forbes.

La théorie de M. Forbes étant ainsi écartée, il ne reste d'autre explication que l'explication proposée en 1831 par M. Faraday, et que M. Auguste Seebeck a formulée de la manière suivante :

« Le son se produit toutes les fois que la dilatation linéaire qu'éprouve le support froid dans le sens vertical est plus grande que la contraction qu'éprouve simultanément la pièce chaude. Cette condition dépend principalement de la forme des deux corps au voisinage du point de contact, de leur conductibilité et de leur chaleur spécifique. »

En effet, si cette condition est satisfaite, et que par une impulsion initiale la pièce chaude s'écarte un instant de la pièce froide, les parties de la pièce froide qui avaient été chauffées se contractent pendant que le contact est détruit : il résulte de là que la pièce chaude, en retombant, parcourt un espace *plus grand* que celui dont elle s'est soulevée, et cette circonstance suffit à renouveler le mouvement. Il doit donc se produire une série de chocs très-rapprochés, qui, pour l'oreille, se confondent en un son continu. La forme de gouttière donnée par M. Trevelyan à la face inférieure de la pièce chaude est très-propre à favoriser ces mouvements ; l'instrument se soulève en tournant successivement autour de chacun des bords de la gouttière.

Relation des Observations météorologiques exécutées dans quatre ascensions aérostatiques; par M. John Welsh (1).

Lue à la Société royale de Londres, le 26 mai 1853.

L'Association britannique pour l'avancement des Sciences a fondé, à Kew, depuis quelques années, un observatoire

(1) *Transactions philosophiques* pour 1853, page 313.

météorologique, dirigé par M. Ronalds, où l'on s'occupe moins d'observer les phénomènes avec suite et régularité que de perfectionner les procédés d'observation, et d'exécuter en quelque sorte les expériences météorologiques, c'est-à-dire les recherches qui, en raison de leur difficulté, ne peuvent être tentées dans la plupart des observatoires. De ce nombre sont évidemment les ascensions aérostatiques entreprises dans un but scientifique, si peu nombreuses jusqu'à ce jour. Aussi, en 1852, le Comité directeur de l'observatoire de Kew a-t-il jugé à propos de profiter de l'intérêt nouveau que les aérostats avaient inspiré au public, en chargeant l'un des jeunes savants attachés à l'observatoire, M. John Welsh, de prendre part à quatre ascensions entreprises, à Londres, au jardin du Wauxhall, par l'aéronaute M. Green.

Dans chacune de ces ascensions, M. Welsh a emporté un baromètre, un thermomètre sec et un thermomètre mouillé, un hygromètre condensateur de Regnault avec son aspirateur, un polariscope, et plusieurs tubes de verre pour recueillir de l'air. Le baromètre, l'hygromètre de Regnault, le polariscope n'offraient rien de particulier dans leur construction; mais l'arrangement du thermomètre sec et du thermomètre mouillé mérite d'être remarqué. D'abord ces instruments étaient préservés contre le rayonnement direct du soleil et des corps voisins par des écrans argentés; de plus, ils étaient montés dans des tubes de verre au travers desquels l'aspirateur de l'hygromètre de Regnault déterminait un courant d'air, passant d'abord sur le thermomètre sec, et ensuite sur le thermomètre mouillé. La température indiquée par ces instruments devait être évidemment beaucoup plus voisine de la vraie température de l'air que dans les conditions ordinaires des expériences. Tous ces instruments étaient disposés à l'une des extrémités de la nacelle, l'autre extrémité étant occupée par M. Green, qui s'occupait exclusivement de la manœuvre

de l'aérostat. Dans les deux premières ascensions, M. Welsh fut accompagné par M. Nicklin, attaché à l'observatoire de Kew; il fut seul avec M. Green dans les deux dernières. Pendant chaque ascension, la marche du baromètre et du thermomètre fut suivie dans un assez grand nombre de stations distribuées sur toute l'étendue de la région au-dessus de laquelle il était probable que devait passer le ballon. Ces observations avaient pour objet de déterminer la valeur moyenne de la température et de la pression à la surface du sol, afin qu'on pût corriger de la variation horaire les observations faites dans le ballon; ce mode de correction n'est pas donné par M. Welsh comme parfaitement satisfaisant, mais comme le seul dont il ait été possible de faire usage (1).

Aucun phénomène exceptionnel ne s'est présenté pendant les quatre ascensions; il nous suffira de donner les détails suivants avant d'exposer les résultats des observations.

Première ascension. — Départ le 17 août 1852, à $3^h\ 49^m$ de l'après-midi; plus grande hauteur de l'ascension : 19 510 pieds anglais; descente commencée à $4^h\ 46^m$, et terminée à $5^h\ 20^m$, à Swavesey (comté de Cambridge); vent sud très-violent; deux couches de nuages, l'une environ à 2 500 pieds de hauteur, l'autre à plus de 20 000 pieds; vers la fin de la période ascendante, on a aperçu quelques flocons cristallins de neige.

Deuxième ascension. — Départ le 26 août 1852, à $4^h\ 43^m$ de l'après-midi; plus grande hauteur de l'ascension :

(1) Les stations étaient au nombre de trente-quatre et s'étendaient sur une très-vaste région, depuis Dublin et Édimbourg jusqu'aux côtes françaises de la Manche. On n'a employé pour le calcul des corrections et des valeurs moyennes que les observations faites dans les stations peu éloignées de la route suivie par le ballon. Ces stations ont été, dans diverses ascensions, Greenwich, Kew, Lewisham (comté de Kent), Enfield (comté de Middlesex); Saint-John's-Woods (comté de Middlesex); Stone (comté de Bucks) et Cambridge.

19 100 pieds; descente commencée à 7^h, terminée à $7^h\ 35^m$, près Chesham (comté de Bucks); vent d'est modéré au moment du départ; une seule couche de nuages à 3 000 pieds de hauteur, l'air parfaitement pur au-dessus de cette couche.

Troisième ascension. — Départ le 21 octobre 1852, à $2^h\ 45^m$ de l'après-midi; plus grande hauteur de l'ascension : 12 640 pieds; descente commencée à $3^h\ 29^m$, et terminée à $4^h\ 21^m$, entre South-Benfleet et Rayleigh (comté d'Essex); air calme au départ; de 1 000 à 3 000 pieds, nuages isolés; de 3 000 à 3 700 pieds, couche de nuages très-dense; plus haut, de légers *cirri*.

Quatrième ascension. — Départ le 10 novembre 1852, à $2^h\ 22^m$ de l'après-midi; plus grande hauteur de l'ascension : 22 930 pieds; descente très-rapide, commencée à $3^h\ 16^m$, et terminée à $3^h\ 40^m$, près Folkstone (à 4 milles de la mer); vent nord-est très-faible au départ; de 100 à 1 970 pieds, couche de nuages peu denses; de 2 000 à 4 000 pieds, air sans nuages; de 4 000 à 4 900 pieds, seconde couche de nuages; au delà, l'air est parfaitement pur. Aucune observation n'a été faite pendant la descente.

Nous ne pouvons rapporter ici le détail des observations météorologiques; mais nous indiquerons un résultat très-remarquable qui s'est manifesté dans les quatre ascensions. Dans les couches inférieures de l'air, jusqu'à une hauteur qui n'a pas été la même dans les diverses ascensions, le décroissement des températures de l'air a été sensiblement uniforme et assez lent; ensuite, dans une couche d'environ 2 000 pieds d'épaisseur, la température de l'air a été sensiblement constante; au-dessus, le décroissement des températures a recommencé. Dans les ascensions du 17 août, du 26 août et du 10 novembre, on a observé une chute brusque des valeurs des forces élastiques de la vapeur aqueuse à l'entrée de la couche à température constante; dans l'ascension du 21 octobre, cette couche a été la couche de

nuages signalés plus haut. Ainsi, *dans des circonstances atmosphériques très-diverses, on a reconnu, à une certaine distance du sol, l'existence d'une couche à température constante, qui paraît liée d'une manière immédiate avec la précipitation des vapeurs atmosphériques.*

Il résulte évidemment de là qu'il est assez difficile de représenter convenablement, par une formule empirique, le décroissement des températures. M. Welsh a cependant calculé, pour chaque ascension, une formule parabolique de la forme

$$t = a + bh + ch^2.$$

Nous donnons les quatre groupes des valeurs des constantes a, b et c, les degrés étant supposés pris sur l'échelle Fahrenheit, et les hauteurs exprimées au moyen d'une unité égale à 1 000 pieds anglais.

	17 AOUT.	26 AOUT	21 OCTOBRE.	10 NOVEMBRE.
a	70°,17	64°,11	53°,36	44°,69
b	— 2,363	— 2,346	+ 0,1232	— 1,095
c	— 0,03613	— 0,01424	— 1,808	— 0,06070

L'air recueilli, analysé par M. Miller, au laboratoire de King's College, a montré la même composition que l'air pris dans la cour du laboratoire.

Observations météorologiques faites à l'Observatoire de Paris. — JUIN 1854.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MATIN. Temps vrai.			MIDI. Temps vrai.			3 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			9 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Therm. tournant.	Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Therm. tournant.	Barom à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Therm. tournant.	Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Therm. tournant.	Maxima.	Minima.		
1	751,45	16,3	15,5	750,76	15,8	16,0	749,62	17,7	16,9	748,66	15,3	16,3	18,2	12,1	Couvert..............	S. E.
2	745,45	14,4	14,5	744,94	17,9	17,2	745,00	14,7	14,0	745,32	14,3	14,0	17,9	12 4	Couvert..............	S. E.
3	747,48	9,4	*9,7	748,55	9.9	*9,5	748,98	*12,9	12,8	750,30	10,7	*10,7	14,0	9,3	Couvert; bruine......	N. E.
4	753,75	14,0	14,1	754,95	13,9	*14,0	755,50	16,2	15,7	757,32	11,4	11,6	17,0	9,9	Couvert; pluie........	N. E.
5	757,21	12,2	13,0	757,14	14,7	14,7	756,11	16,1	15,8	755,53	12,5	12,8	16,2	7,3	Nuageux..............	N. N. E.
6	754,42	12,2	11,5	754,58	11,3	10,9	754.30	13,1	12,9	754,88	10,8	11,0	13.4	9,1	Couvert..............	N.N.E. as. f.
7	756,20	10,9	11,0	756,70	12,5	12,3	756,98	13,2	13,0	757,67	11,4	11,6	13,7	8,2	Couv.; v. N. p. les nuag.	N. O.
8	758,10	10,1	10,2	758,00	11,8	12,0	757,52	13,7	13,4	757,97	11,2	11,1	13,7	8,9	Couvert; idem.....	O. N. O
9	757,89	11,8	11,8	757,27	17,9	17,1	756,63	19,5	18,8	757,02	12,1	12,2	18,8	8,8	Couvert..............	O N. O.
10	757,36	14,2	13,8	757,21	18,2	17,1	757,93	*16,2	15,4	757.97	12,3	12,6	18,0	10,2	Couvert..............	O.
11	757,64	15,9	16,4	756,98	18,6	18,1	755,87	18,8	17,8	755,31	14,0	14,9	20,4	7,7	Cumulus..............	S. O.
12	753,22	17,8	17,8	752,34	21,2	20,4	752,14	19,5	18,9	752.41	15,0	15,2	21.8	10,0	Nuageux..............	S. S. O. fort
13	754,86	14,4	14,2	754,20	17,2	16,6	753,91	18.3	17,4	754,80	13,2	13,0	19.2	10,1	Couvert..............	S. S. O.
14	754,49	15,2	14,9	754,16	19,1	18,5	753,09	17,8	16,9	752,73	14,8	14,6	19,3	12,3	Couvert..............	S. O.
15	752,49	15,6	*14,9	752,95	16,6	*16,1	754,43	16,8	*15,9	751,90	15,5	*15,1	17,5	13,9	Pluie continue.......	S. O.
16	753,02	17,5	16,9	752,26	19,3	18,9	751,49	20,0	18,9	750,11	16,7	16,9	20,4	15,0	Couvert..............	S. S. O
17	750,10	17,5	16,8	750,14	18,1	17,5	750,20	20,0	19,5	750,80	14,9	15,1	20,8	13,0	Couvert..............	O. S.
18	(*)[1]			750,92	14,7	14,2	752,45	14,1	*13,6	755.61	14,0	14,2	15.5	11,8	Couvert; pluie.......	O. N. O.
19	758,16	17,9	17,9	757,94	19,8	19,2	757,32	19,9	19,1	755,97	16,5	16,6	21,0	8,0	Cumulus..............	S. assez fort
20	753,91	12,0	*11,7	755,48	13,2	*12,1	756,84	14,5	14,5	758,31	13,1	12,3	16,0	11,5	Pluie continue.......	O.
21	759,88	16,0	16,3	760,08	19,3	18,1	760,40	18,5	17,9	761,41	15,0	15,1	19.6	9,7	Nuageux; soleil......	O.
22	761,84	19,5	18,1	761,69	20,5	19,9	761.28	19,9	18,9	761,71	15,2	15,1	21,1	12.8	Couv.; qq. éclaircies.	O.
23	762,87	16,5	16.3	762,75	19,4	19,0	762,88	20,1	19,4	763,29	17,4	17,6	23,0	13,4	Couvert..............	O.
24	762,71	19,9	»	762,00	21,8	»	761,25	22,9	»	760,51	18,3	»	23,1	12,4	Tr.-nuag.; sol. par inst.	O.
25	758,10	21,8	»	757,18	25,0	»	756,02	26,3	»	754,75	22,1	»	27,1	13,4	Vaporeux.............	E.
26	753,32	19,5	»	752,59	22,8	»	752,82	22,7	»	755 30	14,9	»	23,9	18,6	Couvert..............	S. S. O.
27	757,09	17,6	»	756,07	18,5	»	754,78	19,3	»	753 58	13,5	»	19,6	10.4	Tr.-nuag.; sol. par inst.	S q.S.O as.f.
28	750,92	16,9	»	749.80	17,2	»	749,73	13,7	»	750,11	11,9	»	17,9	13,0	Couvert; pluie........	S.
29	749.12	16,1	»	750,34	15,5	14,6	750,72	17,5	17,3	749,34	11,8	12,2	18,3	10,7	Couvert; qq. éclaircies	S. O. fort.
30	749,69	12,5	*12,5	750,43	15,9	14,8	750,73	17,5	17,2	753,34	11,9	11,5	17,7	10,6	Couvert; éclaircies....	O.

(*)[1] Une observation a été faite à 10 heures : baromètre = 750^{mm},48; thermomètre extérieur = 13°,9; thermomètre tournant = *13°,6.

Nota. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que le thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie. Un accident arrivé à ce thermomètre en a interrompu les observations du 24 au 29.

Quantité d'eau tombée pendant le mois : Cour, 195^{mm},44; terrasse, 170^{mm},67.

TABLE DES MATIÈRES.

Tome XLI. (3e Série.)

Pages.

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

ERRATA.

Page 30, ligne 21, *au lieu de* la ponce, *lisez* le pouce.
Page 402, ligne 11 en remontant, *après* rotation *ajoutez* à l'action.

FIN DE LA TABLE DU TOME QUARANTE ET UNIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, nº 12.











LEATHER -- FULL CHROME

